

MIKROMUOVIT ETELÄ-THAIMAAN MATALILLA
HIEKKAPOHJILLA – LUKUMÄÄRÄT JA
MATERIAALIT

ELLA PIPPINGSKÖLD

HELSINGIN YLIOPISTO
BIO- JA YMPÄRISTÖTIETEELLINEN
TIEDEKUNTA
AKVAATTISET TIETEET
PRO GRADU -TUTKIELMA
5.5.2020



Tiedekunta – Fakultet – Faculty Bio- ja ympäristötieteellinen tiedekunta		Koulutusohjelma – Utbildningsprogram – Degree Programme Akvaattiset tieteet	
Tekijä – Författare – Author Ella Pippingsköld			
Työn nimi – Arbetets titel – Title Mikromuovit Etelä-Thaimaan matalilla hiekkapohjilla – lukumäärät ja materiaalit			
Oppiaine/Opintosuunta – Läroämne/Studieinriktning – Subject/Study track Akvaattiset tieteet			
Työn laji – Arbetets art – Level Pro gradu		Aika – Datum – Month and year Toukokuu 2020	
		Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 49	
Tiivistelmä – Referat – Abstract			
<p>Mikromuovilla tarkoitetaan alle 5 mm kokoista muoviroskaa, joka voi aiheuttaa meriympäristössä monenlaista haittaa ja levittäytyä tehokkaasti, kertyen rannoille ja sedimentteihin. Suurelta osin vaikutukset ovat vielä tuntemattomia, mutta muovin materiaalista riippuen ne voivat aiheuttaa esimerkiksi fysiologia muutoksia eliöissä. Tässä tutkimuksessa selvitettiin mikromuovin määrää Etelä-Thaimaan matalilla hiekkapohjilla Phuketin alueella. Rantakohtaisten erojen lisäksi selvitettiin muovimateriaali ja mahdollinen syvyysgradientti litoraalissa. Käytetty menetelmä muovin erottelemiseksi sedimentistä validoitiin laboratoriokokein. Kenttätutkimuksen lisäksi tehtiin meta-analyysi kirjallisuuskatsaukseen perustuen.</p> <p>Aineisto kerättiin Andamanmeren alueelta Phuketin länsipuolen neljältä rannalta ja kahdelta Phuketin eteläpuolisen saaren (Racha Yai) itärannalta. Rannat ovat turistien suosimia hiekkarantoja, joihin vaikuttaa voimakas vuorovesi. Vedenalaisnäytteet kerättiin 3-5 ja 8-10 metrin syvyyksiltä saaren näytteenottopaikoilta. Näytteet kuivattiin ja mikromuovit eroteltiin kylläisellä suola-sokeriliuoksella hiekkasedimentistä. Orgaaninen aines hapetettiin vetyperoksidilla (30 %). Muovit poimittiin talteen ja analysoitiin käyttäen FTIR-spektrometriaa sekä pyrolyysikaasukromatografia-massaspektrometria. Rantojen eroja, syvyysgradienttia, sekä saaren ja mantereen välisiä eroja analysoitiin tilastollisesti. Kuitumaiset, helposti ilmassa leijailevat partikkelit jätettiin tämän tutkimuksen ulkopuolelle.</p> <p>Meta-analyysi tehtiin kymmenestä mikromuovitutkimuksesta viideltä eri mantereelta. Muunnoskaavalla tutkimusten tulokset saatettiin vertailukelpoiseen muotoon (partikkeleita kg⁻¹ sedimenttiä) eri tutkimusten käyttäessä eri tapoja tulosten ilmaisuun. Viidestä tutkimuksesta arvioitiin myös löydetty muovimateriaalit, joita verrattiin maailmanlaajuiseen muovimateriaalien tuotantoon.</p> <p>Mikromuovipartikkeleita löytyi kokonaisuudessa 12 kappaletta. Kokoluokan 1-5 mm partikkeleita löytyi eniten ja materiaaleista polyeteeni oli yleisin. Kahdelta rannalta, joissa otettiin myös vedenalaisnäytteet, muovia ei löytynyt lainkaan 3-5 m syvyydestä. Mantereen ja saaren rantanäytteiden väliltä ei löytynyt merkitsevää eroa, vaikka kohteiden keskiarvoissa oli pieni ero. Validointikokeen perusteella 94,5 % mikromuoveista saatiin talteen tällä menetelmällä. Meta-analyysin perusteella mikromuovia on löytynyt keskimäärin 2,4 – 740 partikkelia kg⁻¹ hiekkasedimenttiä. Verrattaessa rannoilta löytyneitä materiaalien suhteita maailmanlaajuisiin tuotantomääriin, vahvaa korrelaatiota ei löytynyt. Tämä voi liittyä eri materiaalien akkumulaatiomekanismeihin ja vaihteleviin muovin käyttötarkoituksiin.</p> <p>Tulosten perusteella mikromuovin määrä tutkimuskohteessa oli vähäinen. Tämä voi viitata siihen, että kyseiset rannat eivät ole mikromuovin akkumulaatioalueita. Meta-analyysin perusteella todettiin, että tutkimusten vertailukelpoisuuden vuoksi olisi tärkeää, että käytetyt menetelmät olisivat yhteneväisiä ja raportoinnissa ilmoitettaisiin myös partikkeleiden pitoisuudet per kg kuivaa sedimenttiä. Mikromuovin monitorointia eri tyyppisissä ympäristöissä tarvitaan jatkossa ongelman ymmärtämiseksi ja päästölähteiden kontrolloimiseksi, jotta tätä maailmanlaajuista mikromuovisaastumista voitaisiin vähentää.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Mikromuovit, Thaimaa, rantasedimentti, hiekkapohjat, FTIR-spektrometria			
Ohjaaja tai ohjaajat – Handledare – Supervisor or supervisors Maria Koivisto			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited Helsingin yliopisto			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information Tiivistelmä suomeksi ja englanniksi			

Tiedekunta – Fakultet – Faculty Faculty of Biological and Environmental Sciences		Koulutusohjelma – Utbildningsprogram – Degree Programme Aquatic Sciences	
Tekijä – Författare – Author Ella Pippingsköld			
Työn nimi – Arbetets titel – Title Microplastics in shallow sandy beach sediments in southern Thailand – abundance and materials			
Oppiaine/Opintosuunta – Läroämne/Studieinriktning – Subject/Study track Akvaattiset tieteet			
Työn laji – Arbetets art – Level Master's thesis	Aika – Datum – Month and year May 2020	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 49	
Tiivistelmä – Referat – Abstract			
<p>Microplastics (usually particles smaller than 5 mm) have the potential to cause environmental damage in the ocean as they disperse efficiently accumulating on beaches and sea sediments. The effects are partly still unknown, but physiological changes in organisms have been detected with a relation to the plastic material. This study focuses on the microplastic abundances in southern Thailand and its shallow sandy sediments in Phuket. Plastic materials were also identified. The existence of a depth gradient in relation to the plastic abundance was studied. The density separation method was validated experimentally. A meta-analysis on existing microplastic studies was conducted.</p> <p>Samples were collected from four locations on the western side of Phuket from two eastern locations from an island (south of Phuket, called Racha Yai). Underwater samples from the depths of 3-5 meters and 8-10 meters were collected from the island locations. All sites are open sandy beaches affected by strong tides.</p> <p>Samples were dried and microplastics were separated with a saturated sugar-salt solution from the sediment. Organic matter was oxidized with H₂O₂ (30%). Plastic were recovered using a microscope and analysed with FTIR spectrometry and pyrolysis gas chromatography mass spectrometry. Differences in microplastic concentration in relation to the sampling site were studied statistically. Microplastic fibres were excluded from this study due to a high external contamination risk.</p> <p>The meta-analysis was conducted from 10 separate microplastic studies focusing on sandy beaches on 5 different continents. An equation was applied to transform all microplastic abundances such that they were comparable with each other (particles kg⁻¹ dry sediment). This was done due to different practices in reporting microplastic abundances. Five studies were chosen to evaluate the plastic materials and their relation to global production proportions of different plastic materials</p> <p>A total of 12 microplastic particles were recovered from Phuket. The size class 1-5 mm was the most abundant size and polyethylene the most common plastic type. The island locations lacked microplastics in the depth of 3-5 m. No significant differences were found in the gradient or between the continental and island sampling sites despite a small difference in the mean values. Validation of the density separation method resulted in a recovery percentage of 94,5. Based on the meta-analysis microplastic abundances vary greatly (on average 2,4 to 740 particles kg⁻¹ in the chosen studies). Some differences were seen in the relations of microplastic in beach sediments and global production rates. These might be due to the differences in accumulation of plastic materials and the life cycles of different plastic products.</p> <p>The microplastic abundance on beaches in Phuket was relatively low. A possible explanation for this can be found in the beach characteristics, these areas not being the accumulation areas for microplastics. Constructing the meta-analysis, it was evident, that microplastic study methods must be made comparable using the same protocols and reporting practices (preferably particles kg⁻¹ dry sediment). The monitoring of microplastic abundances in different environments should be continued to ensure better understanding on the patterns of accumulation and to eventually reduce the plastic pollution globally.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Microplastics, Thailand, beach sediments, sandy sediments, FTIR-spectrometry			
Ohjaaja tai ohjaajat – Handledare – Supervisor or supervisors Maria Koivisto			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited University of Helsinki			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information Abstract available in Finnish and English			

1. JOHDANTO	3
1.1. MIKROMUOVIN MÄÄRITELMÄ JA ESIINTYMINEN.....	4
1.1.1. Meressä esiintyvän mikromuovin lähteet ja syntymekanismi	5
1.1.2. Määrät ympäristössä.....	6
1.1.3. Materiaalit	7
1.1.4. Muovien tiheys.....	8
1.1.5. Vertikaalinen liikkuvuus ja kelluvuuden muutokset muovimateriaalissa.....	9
1.1.6. Kertyminen ja merivirrat.....	10
1.1.7. Mikromuovit sedimenteissä ja rannoilla	11
1.1.8. Myrkyt.....	12
1.1.9. Tutkimuskysymykset	13
2. AINEISTO JA MENETELMÄT	15
2.1. NÄYTTEENOTTO	15
2.2. TUTKIMUSALUE.....	16
2.2.1. Alueen hydrografiset peruspiirteet.....	16
2.3. NÄYTTEIDEN ESIKÄSITTELY	17
2.4. JATKOKÄSITTELY JA ANALYSOINTI.....	18
2.4.1. Analysointi FTIR-spektrometrilla.....	19
2.4.2. Analysointi pyrolyysi-kaasukromatografia-massaspektrometrillä.....	20
2.5. TIHEYSEROTTELUMENETELMÄN VALIDOINTI	21
2.6. KONTAMINAATION KONTROLLOINTI	22
2.7. META-ANALYYSI.....	22
3. TULOKSET	25
3.1. MIKROMUOVIN MÄÄRÄT JA SJOITTUMINEN GRADIENTIN MUKAAN.....	25
3.2. MIKROMUOVIN ALKUPERÄMATERIAALI	28
3.2.1 Vertailu pyro-GCMS-menetelmään	29
3.3. TIHEYSEROTTELUMENETELMÄN VALIDOINTI	29
3.3.1. Palautuminen näytteestä.....	29
3.3.2. Kokojakauma	30
3.4. META-ANALYYSI.....	31
3.4.1. Määrät rannoilla	31

3.4.2. Muovilaatujen osuus tuotantomääristä.....	31
4. TULOSTEN TARKASTELU	33
4.1. MIKROMUOVIN ESIINTYMINEN PHUKETIN RANTA-ALUEILLA	33
4.2. MIKROMUOVIN MÄÄRÄT META-ANALYYSISSÄ	35
4.3. MIKROMUOVIN MATERIAALIT PHUKETIN RANNOILLA	36
4.4. MUOVIMATERIAALIT META-ANALYYSISSÄ.....	37
4.5. TIHEYSEROTTELUMENETELMÄ	38
6. YHTEENVETO	39
7. LÄHTEET	40
8. KIITOKSET	49

1. Johdanto

Maailman muovintuotanto kasvaa jatkuvasti, ylittäen vuosittain 300 miljoonaa tonnia (PlasticsEurope Market Research Group, 2017). Tästä määrästä useita miljoonia tonneja päätyy meriympäristöön (Jambeck ym., 2015). Keveytensä ja kestävyytensä ansiosta muovi myös levittäytyy helposti ympäristössä ja muodostaa pysyvää ympäristöhaittaa. Vaikka jotkut eliöt pystyvät hajottamaan muovia (Yoshida 2016) on se pääosin ympäristössä erittäin pysyvä. Worm ym. (2017) esittävätkin, että muoviroska on verrattavissa POP-yhdisteisiin (persistent organic pollutants) muovien ollessa vielä monimuotoisempi joukko erilaisia kemikaalien yhdistelmiä. Toisin kuin POP-yhdisteiden käyttöä ja valmistusta, muovin valmistusta ja käyttöä ei valvota.

Silminnäkävän muoviroskan lisäksi *mikromuovin* määrä ympäristössä on merkittävä (Hidalgo-Ruz ym., 2012). Meriympäristössä esiintyvä mikromuovi on sekä maailmanlaajuinen, että ekologisesti monimuotoinen ongelma. Meristä mikromuovia on löytynyt vesipatsaan pintakerroksista (Maes ym., 2017), sedimenteistä (Van Cauwenberghe ym., 2015), ranta-alueilta (Carson ym., 2011; Graca ym., 2017), syvänteistä (Woodall ym., 2014), matalista estuaareista (Willis ym., 2017a) sekä selkärankaisten (Besseling ym., 2015) että selkärangattomien (Courtene-Jones ym., 2017) merieliöiden sisältä. Myös vaikutuksia perustuottajiin on tutkittu. Viitteitä on saatu etenkin nanokokoisen muovin vaikutuksista kasviplanktonsoluihin, mutta makrofyyttien kohdalla vaikutuksia on havaittu vähemmän, jos ollenkaan (Weert ym., 2019). Suorien vaikutusten lisäksi etenkin monimutkaisemmat ekologiset vaikutukset ovat vielä todennäköisesti pitkälti tuntemattomia. Tällaisia yhteisötason vuorovaikutuksia voivat olla muun muassa kasviplanktonin erittämän dimetyylisulfidin vaikutus siihen, syövätkö eläinplanktonit muovia helpommin (Procter ym., 2019) ja se, miten muovipartikkelit päätyvät sedimentteihin kasviplanktonaggregaattien mukana ja toisaalta miten ne joko hidastavat tai nopeuttavat näiden aggregaattien vajoamisnopeutta (Long ym., 2015). Mikromuovin monipuolisen levinneisyyden vuoksi sen aiheuttamat ongelmat ovat niin ikään monipuolisia ja suurelta osin tutkimattomia.

Tämä tutkimus keskittyy mikromuoviin rantasedimentissä. Matalat rannikkoalueet muodostavat merkittävän osan maailman merten habitateista. Näiden alueiden runsas biodiversiteetti on usein myös raskaan ihmispaineen vaikutuksen alaisena, sillä suuri osa

maailman väestöstä asuu rannikoilla tai sen läheisyydessä (Agardy ym., 2005). Jambeck ym. (2015) arvioivat, että maailmanlaajuisesti rannikoita asuttavien ihmisten muovijätteistä meriin päätyi vuonna 2010 noin 4,8–2,7 miljoonaa tonnia. On arvioitu, että tietyillä alueilla rannoille myös kertyy merkittävästi enemmän roskaa verrattuna merenpohjaan tai vesipatsaan pintakerrokseen (Van Cauwenberghe ym., 2013a), mutta tätä ilmiötä vielä tutkitaan. Yhtenä merkittävänä muutoksena tällaisten habitaattien osalta voidaan pitää lisääntyvää mikromuovin määrää. Liikkuvina ja keveinä ne leviävät ja kertyvät kaukaisillekin rannoille ja liikkuvat myös vertikaalisesti vesipatsaassa. Etenkin runsaan turismin kohteena olevat alueet näyttävät saavan suuren osan muovijätekuormituksesta. Stolte ym. (2015) esittävätkin, että jopa kausittain vaihtelevan turismin määrä vaikuttaisi paikallisesti mikromuovin määriin.

Tässä tutkimuksessa pyrin selvittämään mikromuovin määrällistä ja laadullista esiintymistä eteläisen Thaimaan matalilla hiekkapohjilla. Tutkimuksessa selvitettiin rantakohtaiset erot mikromuovipartikkeleiden määrässä ja laadussa. Partikkeleiden alkuperämateriaali selvitettiin ja määrän vaihtelua tutkittiin myös syvyysgradientin mukaan. Lisäksi käytettyä erottelumenetelmää arvioitiin kokeellisesti metodin validoimiseksi. Mikromuovitutkimuksissa suositellaan käytettäväksi myös sellaista analyysimenetelmää, jolla voidaan varmentaa löydetty partikkelit muoviksi, sillä pelkkään mikroskooppitulkintaan liittyy selviä epävarmuuksia (Löder, 2015). Tässä tutkimuksessa käytettiin kahta erilaista spektrometrimenetelmää.

Lisäksi tehtiin kokoava katsaus muissa tutkimuksissa julkaistuihin mikromuovimääriin ja -materiaaleihin (meta-analyysi). Mikromuovitutkimuksen ollessa verrattain uusi ala, ovat myös metodit suurelta osin vielä epäyhtenäisiä (esimerkiksi Hidalgo-Ruz ym., 2012). Käyttäen kirjallisuuteen perustuvaa muunnoskaavaa pyrittiin tuloksia saattamaan vertailukelpoiseen muotoon.

1.1. Mikromuovin määritelmä ja esiintyminen

Muovit ovat useimmiten öljystä valmistettuja synteettisiä aineita, jotka usein koostuvat orgaanisista polymeereistä ja joiden ominaisuuksiin kuuluvat muokattavuus ja kestävyys. Mikromuovilla tarkoitetaan yleensä halkaisijaltaan alle 5 mm kokoisia

muovipartikkeleita ja nimitystä käytetään erityisesti kuvailtaessa ympäristöstä löytyvää tämän kokoista muoviroskaa.

1.1.1. Meressä esiintyvän mikromuovin lähteet ja syntymekanismi

Mikromuovin reitit meriin ovat vielä osin tuntemattomia, mutta kaksi päätyyppiä muovin syntymiselle voidaan erottaa: *primaarinen* ja *sekundaarinen* tyyppi. Primaarisella mikromuovilla tarkoitetaan sellaisenaan tuotettua pienikokoista muovimateriaalia. Tällaisia ovat muun muassa teollisuuden raaka-aineena käytettävät granulaatit (Mato ym., 2001) sekä hiomisessa, maalinpoistossa ja hiekkapuhalluksessa käytettävät pienet muovipelletit. Näiden päästömäärät ympäristöön ovat suurelta osin tuntemattomia (Magnusson ym., 2016). Arvellaan kuitenkin, että merkittävin osa mikromuovista on suuremmasta muovijätteestä syntyvää sekundaarista mikromuovia. Jätteet hajoavat ja hapertuvat meriympäristössä materiaalista ja olosuhteista riippuen eri nopeuksilla (Pegram ja Andrady, 1989). Hajotessaan tämä muovijäte muuttuu vähitellen mikromuoviksi (Sullivan, 2017). Veden on todettu edesauttavan hapettumista ja fysikaalista kulumista. Toisaalta vedessä *biofilmien* muodostuminen muovin pinnalle ja veden absorboiman UV-säteilykuorman vaikutukset näyttävät ehkäisevän hajoamista (Ye ja Andrady, 1991; Andrady ym., 1998). Biofilmillä tarkoitetaan kappaleen pinnalle muodostuvaa eloperäistä kasvustoa, kuten mikroleviä, leviä ja kiinnittyneitä selkärangattomia.

Etenkin ranta-alueet näyttävät olevan niitä ympäristöjä, joissa mikromuovia fyysisesti muodostuu. Esimerkiksi Efimova ym. (2018) osoittivat koeolosuhteissa sekundaarisen mikromuovin synnyn simuloimalla karkean hiekkarannan ja aallokon vaikutuksia muovimateriaaleihin ja niiden hajoamiseen. Näyttää siis siltä, että mekaaninen kulutus on yksi tekijä, joka edistää muovin hajoamista.

Erilaisia kulkeutumisreittejä ja päästölähteitä sekä mikromuoville, että suuremmalle muovijätteelle ovat esimerkiksi kalastusvälineet, kalankasvatustilat ja muu vesiviljely (Hinojosa ja Thiel, 2009), huonosti hoidetut kaatopaikat (Barnes ym., 2009) ja talousjätevesi (Browne ym., 2011). Sekä primaarista, että sekundaarista mikromuovia päätyy meriin jokien kautta. Tämä voidaan osoittaa esimerkiksi vertailututkimuksilla, joissa jokisuistojen läheiset rannat ovat saastuneempia kuin pelkästään kalastuksen tai

turismin läheisyydessä olevat alueet (Karthik ym., 2018). Willis ym. (2017b) osoittivat Australian rannikolla tekemässä tutkimuksessaan, että katuviemärit lisäävät yleisesti roskan määrää rannoilla, etenkin estuaareissa. He myös huomauttavat, että suuri osa rannoilta löytyneestä roskasta (mukaan lukien lasi, metalli, paperi ja puu) on suurella todennäköisyydellä peräisin paikallisista lähteistä, eivät siis välttämättä kaukaisten merivirtojen tuomia. Terrestriset lähteet mikromuoville ovatkin siis merkittäviä, merellä tapahtuvien päästöjen lisäksi.

Vaikka terrestriset lähteet näyttävän muodostavan jopa 80 % muovin päästölähteistä (Andrady, 2011) on uuden tutkimuksen valossa otettava huomioon myös mereiset muovilähteet. Ryan ym. (2019) osoittivat äskettäin, että aluksilta tapahtuva laitton jätteiden lasku mereen voi olla luultua merkittävämpää. Vertaamalla merivirtoja ja löytyneiden muovipullojen ikää sekä valmistusmaata, he päättelivät, että erään Etelä-Atlantilla sijaitsevan saaren muovikuormitus on suurelta osin laskettu mereen aluksilta, ei suoraan maalta.

1.1.2. Määrät ympäristössä

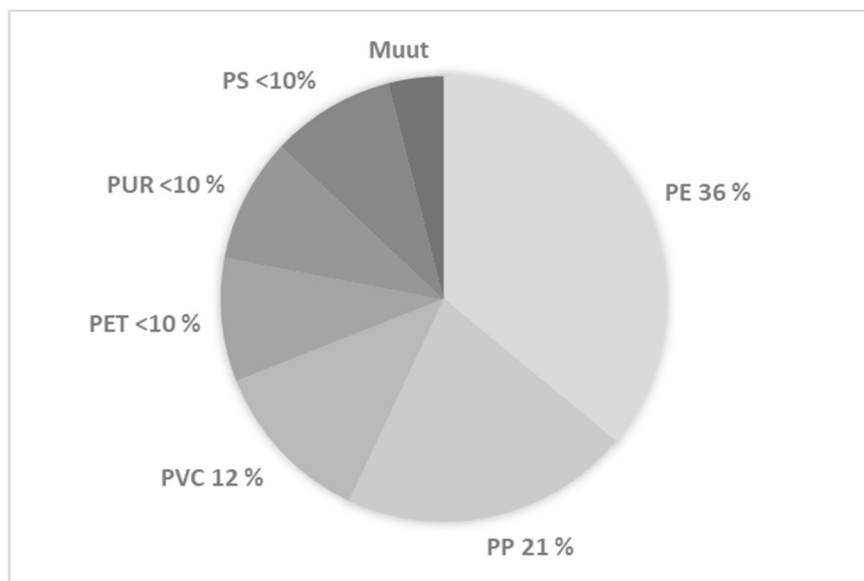
Ympäristöstä löytyvät mikromuovin määrät ovat alueellisesti hyvin vaihtelevia (Van Cauwenberghe ym., 2013a). Suurimmat selittävät tekijät näyttävät löytyvän kohteen tyypistä ja sijainnista. Esimerkiksi sedimenteistä löytyvät pitoisuudet ovat usein suurempia tilavuutta kohden kuin vesipatsaassa. Myös tutkimuskohteen hydrografiset ominaisuudet (suojainen estuaari vs. avoin ranta) sekä etäisyys ihmispaineesta näyttävät vaikuttavan pitoisuuksiin.

Katsaustutkimukset nostavat esiin kuitenkin merkittävän ongelman tarkasteltaessa ja vertailtaessa mikromuovin määriä ympäristössä. Mikromuovin kokoluokkien vaihteleva käyttö aiheuttaa sen, että tulosten yhtenäinen tarkastelu on vaikeaa tai mahdotonta. Myös tutkittavan sedimentin määrä esitetään toisinaan kuivapainona (g tai kg kuivattua sedimenttiä), tilavuutena (litra ei-kuivattua sedimenttiä) tai alana (usein m² rantasedimenttiä, jolloin hiekkaa tai muuta sedimenttiä kerätään muutaman sentin syvyydeltä). Eriäviä käytäntöjä löytyy myös samojen tutkijoiden tekemissä tutkimuksissa (vertaa esimerkiksi Van Cauwenberghe ym. (2013b) ja Van Cauwenberghe ym. (2013a)).

1.1.3. Materiaalit

Kaupallisessa käytössä on tällä hetkellä useita erilaisia muovipolymeerejä. Erilaiset muovimateriaalit käyttäytyvät eri tavoin ja muun muassa fysiologiset vaikutukset merieliöstöön voivat vaihdella mikromuovipartikkeleiden polymeerikoostumuksen mukaan (Green ym., 2016).

Yleisimpiä muovilaatuja ovat polyeteeni (PE), polypropeeni (PP), polystyreeni (PS, sekä sen solumuoviversio että tavallinen, kiinteä muoto), polyvinyylikloridi (PVC) ja polyetyleenitereftalaatti (PET) (kuva 1) Näitä muoveja myös löytyy meriympäristöstä eniten. Materiaali näyttäisi vaikuttavan esimerkiksi muovin kertymiseen ekosysteemissä. Laajassa katsauksessaan Schwarz ym. (2019) totesivat, että eniten erilaisia materiaaleja löytyi sedimenteistä, verrattuna epipelagisiin ja rantaympäristöihin.



Kuva 1. Suurin osa maailmassa tuotetusta muovista koostuu kuvassa esitetyistä polymeereistä. Kuitumaiset muovit luokitellaan Muut -osioon. Muokattu ja koostettu Geyer, Jambeck ja Law, 2017 mukaan.

Materiaalin merkitys liittyy myös erilaisten polymeerien kykyyn absorboida ympäristömyrkyjä eri tavoin. Johtuen muovimateriaalin ominaisuuksista, on niillä erilainen potentiaali kerryttää itseensä orgaanisia ympäristömyrkyjä, kuten alun perin hyönteismyrkkinä käytettyä DDT:tä (diklooridifenyylitrikloorietaani) tai teollisuudessa käytettävää fenantreenia. Tutkimuksissa on havaittu esimerkiksi fenantreenin absorboituvan tehokkaammin polyeteeniin ja DDT:n taas PVC-muoviin (Bakir ym.,

2014). Niin ikään on todettu, että lääkeaineet, kuten laajasti käytetty antibiootti tylosiini, kertyvät eri tavoin eri muovilaatuihin. Eräässä tutkimuksessaan Guo ym. (2018) totesivat, että PVC:n potentiaali absorboida tylosiinia oli suurempi verrattuna esimerkiksi PE-muoviin.

1.1.4. Muovien tiheys

Muovin materiaali vaikuttaa muovipartikkeleiden tiheyteen. Muovit voidaankin jakaa tiheydeltään sellaisiin, jotka kelluvat ja sellaisiin, jotka vajoavat merivedessä. Meriveden keskimääräinen tiheys on 1,027 g/ml, jolloin tätä tiheämmät muovit pääosin uppoavat, päätyen merenpohjaan ja sedimentteihin (taulukko 1) Vedenpinnalla kelluvien muovien voi teoriassa olettaa huuhtoutuvan rannalle, jos virtausolosuhteet ja vuoroveden vaihtelu työntävät niitä sinne.

Tiheyteen vaikuttavia tekijöitä on useita. Muovin laatu määrittää sen tiheyden ensisijaisesti. Keveimpiä muovilaatuja ovat muun muassa yleinen pakkausmateriaali solupolystyreeni, jonka tiheys vaihtelee esimerkiksi 0,011 – 0,032 g/cm³ välillä (AUS, 2017) ja painavimpia eräät PVC-muovit ja fluoratut materiaalit joiden tiheys voi ylittää jopa 2 g/cm³ (Omnexus, 2019).

Muovin tiheyteen vaikuttaa sen alkuperämateriaalin lisäksi siihen lisätyt lisäaineet ja ympäristössä tapahtuvat muutokset. Muovინpehmentimien liukeneminen ja toisaalta muiden aineiden imeytyminen materiaaliin vaikuttavat myös sen tiheyteen (Omnexus, 2019).

Taulukko 1. Muovilaatujen tiheyksiä ja sijainti vesipatsaassa. Suomennettu ja muokattu raportista GESAMP, 2019.

Muovimateriaali	Yleiset käyttökohteet	Tiheys g/cm ³	Sijainti vesipatsaassa
Solupolystyreeni	Kylmalaatikot, kellukeet, mikit	0,02-0,64	
Polypropeeni	Köydet, pullonkorkit, kiinnitysliinat	0,90–0,92	
Polyeteeni	Muovipussit, säilytys	0,91–0,95	Kelluvat
Styreeni-butadieeni	Autonrenkaat	0,94	
Merivesi		1,03	
Polystyreeni	Ruokailuvälineet, säilytys	1,04–1,09	
Polyamidi (Nylon)	Kalastusverkot, köydet	1,13–1,15	
Polyakrylonitriili (akryyli)	Tekstiilit	1,18	
Polyvinyylikloridi	Ohuet kalvot, putket, säilytys	1,16–1,30	
Polymetakrylaatti	Ikkunat (akryylilasi)	1,17-1,20	Vajoavat
Polyuretaani	Joustavat solu- ja vaahtomuovit	1,2	
Selluloosa-asettaatti	Tupakan suodattimet	1,22–1,24	
Polyteenitereftalaatti (PET)	Pullot, kiinnitysliinat	1,34–1,39	
Polyesteriresiini + lasikuitu	Tekstiilit, veneet	>1,35	
Viskoosi	Tekstiilit, hygieniatuotteet	1,5	
Polytetrafluorieteeni (PTFE)	Teflon, eristysmuovit	2,2	

1.1.5. Vertikaalinen liikkuvuus ja kelluvuuden muutokset muovimateriaalissa

Ympäristön bioottiset ja abioottiset tekijät vaikuttavat mikromuovin ominaisuuksiin ja sen kelluvuuteen meriympäristössä. UV-säteily ja fyysinen kulumien aiheuttavat muovin haurastumista ja muuttavat sen ominaisuuksia (Pegram ja Andrady, 1989). Muutokset muovipartikkeleiden ominaisuuksissa voivat saada keveätkin muovilaadut lopulta vajoamaan merenpohjaan. Biofilmin muodostuminen etenkin näyttäisi vauhdittavan tätä prosessia. Tämä voi kuitenkin viedä vuosia, riippuen muovin tiheydestä. Nopeimmin biofilmin vaikutus kelluvuuteen näyttää vaikuttavan sellaisten partikkeleiden kohdalla, joilla on suuri pinta-ala suhteessa kokoon. Koska pinta-alan suhteellinen osuus kasvaa

partikkelin koon pienentyessä, on erityisesti pienten partikkeleiden kohdalla biofilmin merkitys suuri (Fazey ja Ryan, 2016).

Biofilmin muodostuminen mikromuovipartikkelin pinnalle voi siis muuttaa sen kokonaispainoa ja sijaintia vesipatsaassa. Näin ollen veden pinnalla kelluva muovipartikkeli lopulta päätyy meren pohjaan kertyen sedimenttiin. Biofilmin lisäksi muovipartikkeleiden vajoamiseen näyttää koeolosuhteissa vaikuttavan myös eri kasviplanktonlajeista koostuvat aggregaatit. Näihin kasviplanktonrykelmiin kiinnittyy muovipartikkeleita, ja vajotessaan aggregaatit vievät partikkelit mukanaan syvemmälle vesipatsaassa. Long ym. (2015) mukaan muovipartikkelit lisäksi vaikuttavat näiden aggregaattien vajoamisnopeuteen lajikoostumuksesta riippuen joko hidastaen tai nopeuttaen ilmiötä. Takaisin vesipatsaaseen muovipartikkeli voi vapautua, kun biofilmi alkaa kuolla tai irrota partikkelista. Tämä pääteltiin makromuovitutkimuksesta, jossa arvioitiin, että valon puutteen ja esimerkiksi laidunnuksen tai predaation vuoksi muovin pinnalle kiinnittyneet eliöt todennäköisesti vähenevät ja muovi siirtyy takaisin lähemmäksi pintaa, jossa kasvu voi alkaa uudestaan (Ye ja Andrady, 1991). Onkin siis muistettava, että myöskään mikromuovin kohdalla sedimentoituminen ei tapahdu suoraviivaisesti.

1.1.6. Kertyminen ja merivirrat

Tiheyden ja biofilmin muodostumisen lisäksi muovin liikkumiseen ja vajoamisnopeuteen vaikuttaa partikkelin muoto. Keveät, pyöreät mikromuovit liikkuvat fysiikan lakien mukaan nopeasti vedenpinnalla, tuulen ansiosta jopa veden virtausta nopeammin. Tällöin niiden kulkeutuminen meriympäristössä on tehokasta, raskaampien partikkelien vajotessa verrattain nopeasti kohti pohjaa, jopa alle vuorokaudessa (Chubarenko ym., 2016).

Mikromuovin akkumuloituminen ranta-alueille ja sedimenttiin riippuu todennäköisesti suuresti rannikon hydrografisista ominaisuuksista. Joissain tutkimuksissa on todettu satama-alueiden muovipitoisuuksien olevan korkea. Tämän on perusteltu johtuvan etenkin satama-altaiden matalista ja kapeista suuaukoista ja korkeasta sedimentoitumistahdista (Claessens ym., 2011).

Mikromuovi siis kulkeutuu merivirtojen mukana vesipatsaassa ja liikkuu siinä vertikaalisti. Koska pelagiaalista löydetyn makromuovin määrä on alittanut selvästi

ennusteet, on muovin arveltu kertyvän muualle (Thompson ym., 2004; Willis ym., 2017b). Willis ym. (2017b) esittävätkin, että rannat toimisivat mahdollisesti merkittävinä akkumulaatioalueina. Esimerkiksi Cózar ym. (2014) puolestaan havaitsivat, että suuremmat muoviroskat päätyisivät lopulta hajoamisen seurauksena sedimentteihin nimenomaan mikromuovin muodossa. Tämä voisi siis selittää, miksi vesipatsaista löydetty muovimäärät ovat olleet laskelmia pienempiä. On todettu, että etenkin keveät muovilaadut akkumuloituvat rannoille (Schwarz ym., 2019).

1.1.7. Mikromuovit sedimenteissä ja rannoilla

Yokota ym. (2017) mukaan sedimentteihin päätyy myös suurin osa kelluvasta muovista biofilmien ja hajoamisen seurauksena. Myös Koelmans ym. (2017) päätyivät samaan tulokseen ja arvioivat, että muovi viettää veden pintakerroksessa verrattain vähän aikaa ja että suurin osa maailman muovista on poistunut pintakerroksesta, pääosin sedimentteihin. Päätyessään merenpohjan tai rannan sedimenttiin, mikromuovipartikkelit voivat muuttaa sen ominaisuuksia. Rantahiekan lämmönjohtavuus lisääntyy ja sedimentti lämpenee hitaammin (Carson ym., 2011). Lämpötilan muutokset voisivat potentiaalisesti aiheuttaa lämmöstä riippuvaisille eliöille fysiologisia muutoksia. Tiedetään, että esimerkiksi kilpikonnien sukupuoli määräytyy munien inkubaation aikaisen lämpötilan mukaan (Janzen, 1994). Muutokset raekoossa myös muuttavat rantasedimentin veden läpäisevyyttä (Carson ym., 2011). Veden läpäisevyyden lisääntyessä tärkeän hapen ja ravinteiden kulkeutuminen sedimentissä muuttuu (McLachlan, 1982).

Vedenalaisissa sedimenteissä muovi voi puolestaan aiheuttaa primaarituotannon muutoksia. Green ym. (2016) totesivat tutkimuksessaan korkean mikromuovipitoisuuden vähentävän sedimentin mikrolevien määrää. Tämä mesokosmostutkimus osoitti suoran yhteyden suuren mikromuovipitoisuuden ja pienen benttisten piilevien biomassan välillä. Tämän perusteella tutkijat totesivat sedimenttiin akkumuloituvan mikromuovin mahdollisesti muuttavan merten ekosysteemipalveluita.

Useissa tutkimuksissa on todettu sedimenttiin päätyvän mikromuovin olevan potentiaalinen haitta myös eläimille. Pienen mikromuovin (esimerkiksi alle 80 µm) haitallisuus liittyy siihen, että selkärangattomat eläimet syövät sitä joko siivilöidessään vedestä ravintoa tai syödessään sedimenttiä. Näin on todettu käyvän esimerkiksi

monisukasmatoihin kuuluvalla liejuputkimadolle (*Marenzelleria* spp.) (Setälä ym., 2016) ja sinisimpukoille (*Mytilus edulis*) (Van Cauwenberghe ja Janssen, 2014). Sekä monisukasmadot, tässä tapauksessa hietamato *Arenicola marina* (Wright ym., 2013) ja sinisimpukat (Von Moos ym., 2012) näyttävät myös kärsivän fysiologisia muutoksia muovin vuoksi. Sinisimpukoilla muovin on todettu päätyvän suolistosta kudoksiin ja soluihin asti, aiheuttaen soluissa tulehdusreaktioita.

Sedimentin muokkaajina ja ravinnekierron tärkeänä linkkinä toimivien monisukasmatojen yleiskunto ja ruokailukäyttäytyminen näyttävät siis muuttuvan merkittävästi, jos sedimentti sisältää runsaasti muovia, etenkin polyvinyylikloridia (PVC). Tämä matoihin kohdistuva stressitekijä vaikuttaa edelleen sedimentin ravinnekiertoon. Tämän on osoittanut esimerkiksi Green ym. (2016) tutkimuksissaan hietamadon fysiologisesta ja käyttäytymisen muutoksista mikromuovialtistuksessa.

Toisaalta Redondo-Hasselerharm ym. (2018) totesivat, että heidän tekemässä altistuskokeessa vain yksi laji kuudesta makeanveden pohjaeläimestä reagoi mikromuovipitoisuuksiin sedimentissä. Ainoastaan katka *Gammarus pulex* kasvoi hitaammin mikromuovipitoisuuden kasvaessa sedimentissä. Todennäköistä on, että muovi kertyi *G. pulexin* ruuansulatuskanavaan näin ehkäisten ravinnonkäyttöä. Toisaalta, katsottaessa tämän tutkimuksen metodeja, on huomattava, että muovipartikkelit olivat tehdasvalmisteisia ja lisäksi puhdistettu lisäaineista metanolilla. Voisikin siis olla, että joillekin lajeille muovin lisäaineet ja kertyvät ympäristömyrkyt muodostavat suuremman riskin kuin itse muovi. Toisaalta ainoastaan kahdesta tutkitusta lajista tutkittiin myös niiden syömän mikromuovin määrä, jolloin ei voida luotettavasti esittää arvioita muovin fysiologisista vaikutuksista.

1.1.8. Myrkyt

Mikromuovin merkitys eliöiden hyvinvointiin liittyy osittain siihen, että hydrofobisten ympäristömyrkyjen on todettu kertyvän muovipelletteihin merivedestä. Tämä on osoitettu laboratoriotutkimuksessa esimerkiksi Japanissa, jolloin puhdistettuihin polypropeenipelletteihin todettiin kertyvän PCB:tä ja DDE:tä. Näitä yhdisteitä löytyi myös ympäristöstä kerätyistä muovipelleteistä (Mato ym., 2001). Myrkyillä kyllästetty muovipartikkeli voi myös luovuttaa näitä aineita olosuhteiden muuttuessa.

Ruuansulatuskanavien tuottamat aineet vähentävät ruuansulatuskavan ja siellä olevien aineiden välistä pintajännitystä helpottaen aineiden kulkeutumista suoliepiteelin läpi. Tämä voi edistää myös desorptoitumista sedimentistä jolloin muoviin kertyneet myrkyt liukenevat eliöön (Voparil ja Mayer, 2000). Esimerkiksi Teuten ym. (2007) totesivat kokeellisissa olosuhteissa muovipartikkeliin absorboituneen fenantreenin lisäävän sedimentin fenantreenipitoisuuksia ja näiden pitoisuuksien johtavan sedimentissä ruokailevan hietamadon kudoksissa kohonneisiin pitoisuuksiin. Teoriassa vesipatsaassa kelluvat muovit voisivat siirtää vedestä orgaanisia myrkkyjä sedimenttiin, jossa ne ovat eliöiden saatavilla suurempina konsentraatioina kuin vapaana vedessä

Mikromuovipartikkelin pinta-ala kasvaa kulumisen ja hajoamisen seurauksena. Tämän arvellaan voivan johtaa suurempaan myrkkyjen absorboitumiseen (Teuten ym., 2007). Toisaalta hapettuminen ja muovimateriaalin kristalloitumisen arvellaan puolestaan vähentävän aineiden siirtymistä partikkeliin (Mato ym., 2001; Teuten ym., 2007).

Ympäristömyrkkyjen kertyminen muoveihin voi korostua etenkin hiekkaisen rantojen ja sedimenttien tapauksessa, kuten tämän tutkimukseni kohdeympäristössä, sillä alhainen orgaanisen hiilen pitoisuus tekee hiekkaiset sedimentit vähemmän tehokkaiksi ympäristömyrkkyjen absorboinnissa. Tällöin hiekan seassa oleva muovipartikkeli ehkä absorboi aineita enemmän verrattuna sedimenttiin, jossa orgaanisen aineksen osuus on suuri (Teuten ym., 2007).

1.1.9. Tutkimuskysymykset

Mikromuovitutkimuksen ollessa ajankohtainen, mutta verrattain uusi tutkimusala, on tieto ympäristön mikromuovin esiintymisestä vielä puutteellista. Sen vuoksi tällä tutkimuksella haluttiin selvittää Phuketin rantaympäristön mikromuovimäärää. Tutkimuksen aloitushetkellä (tammikuu 2017) alueelta ei oltu tietojeni mukaan julkaistu vastaavaa tutkimusta. Tutkimuskysymykset ovat:

1. Minkälainen mikromuovipitoisuus (partikkeli kg^{-1}) löytyy Phuketin hiekkarantojen sedimentistä?
2. Onko mantereiden rantojen ja saaren rantojen mikromuovipitoisuuksissa eroa?
3. Onko rannan ja vedenalaisten näytteenottopisteiden mikromuovipitoisuuksissa eroa, voidaanko todeta syvyysgradientti?

4. Mitä materiaalia löydetty mikromuovit ovat?

Koska menetelmistä sovellettiin tiheyserottelumenetelmää vastaamaan tutkimuskohteen olosuhteita ja saatavilla olevaa välineistöä, haluttiin myös validoida suolakeriliuoksen tehokkuutta mikromuovipartikkeleiden erotteluseksi hiekkasedimentistä. Tähän liittyvät tutkimuskysymykset ovat seuraavat:

1. Kuinka suuri osuus mikromuovipartikkeleista saadaan palautettua hiekkaisesta sedimentistä?
2. Vaikuttaako mikromuovipartikkeleiden materiaali palautumiseen?

Tutkimuksen yhteydessä tehtiin myös meta-analyysi koostamalla vastaavanlaisiin ympäristöihin keskittyneiden mikromuovitutkimusten tuloksia. Koska muovin polymeerikoostumus vaikuttaa sen kertymiseen ympäristössä ja voi mahdollisesti antaa viitteitä alkuperästä ja akkumulaatiomekanismeista (esimerkiksi Schwarz 2019), verrattiin rantojen mikromuovien materiaalia myös maailmanlaajuisiin tuotantomääriin. Tähän osioon liittyvät kysymykset ovat:

1. Minkälaisia määriä mikromuovia on löytynyt maailmanlaajuisesti hiekkarannoilta?
2. Miten löytyneiden mikromuovimateriaalien suhteelliset osuudet vastaavat tuotettujen materiaalien suhteellisia osuuksia?

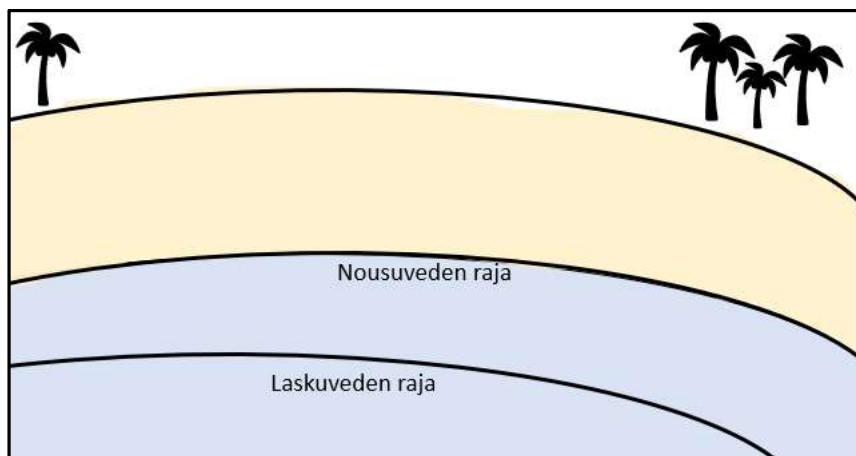
Tutkimuskysymysten lisäksi tarkasteltiin eri tutkimusten tapoja raportoida löydösten määriä ja materiaaleja sekä esitettiin ajatus raportointitapojen yhtenäistämisestä.

2. Aineisto ja menetelmät

Aineisto koostuu matalilta hiekkarannoilta kerätyistä hiekkasedimenttinäytteistä. Näytteet on otettu Thaimaassa Phuketin provinssin länsirannikolta ja yhdeltä sen eteläiseltä saarelta. Näytteenottoaika sijoittui Thaimaan kuivaan kauteen, tammikuuhun vuonna 2017. Näytteenottoaika oli kuitenkin tyypillistä sateisempi. Näytteiden esikäsittely suoritettiin Thaimaassa ja jatkokäsittely Suomessa, Helsingin yliopiston tiloissa.

2.1. Näytteenotto

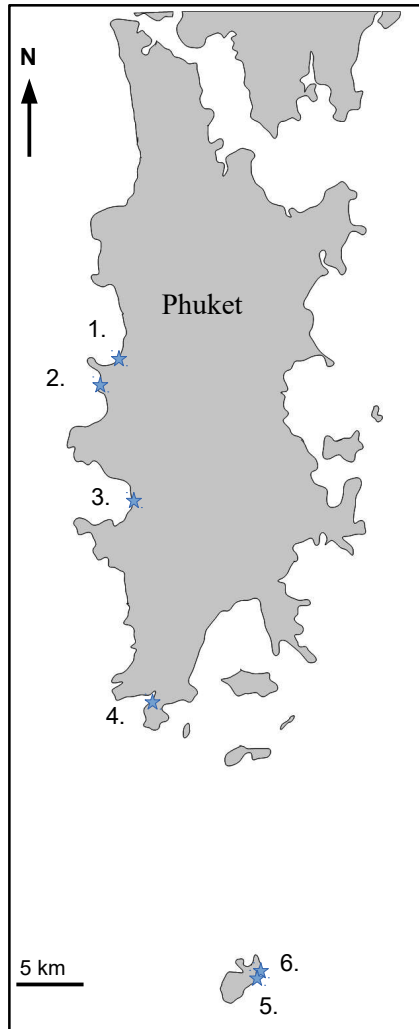
Näytteet kerättiin kolmelta eri vyöhykkeeltä: rantasedimenttinäytteet kerättiin vedenpinnan yläpuolelta rannasta nousuveden korkeimmalta kohdalta (kuva 2), vedenalaisilta näytteenottopisteiltä 3-5 metrin syvyydessä ja 8-10 metrin syvyydessä. Rantanäytteet kerättiin nousuveden korkeimman kohdan vyöhykkeeltä laskuveden aikaan. Tämä on yleinen käytäntö mikromuovitutkimuksessa sillä tutkimusten mukaan siihen kertyvän roskan tapaan myös mikromuovit kertyvät tälle vyöhykkeelle (Hidalgo-Ruz ym., 2012; Heo ym., 2013). Nousuveden korkein kohta määritettiin rannalle kertyneen materiaalin mukaan. Vedenalaiset näytteet kerättiin laitesukeltamalla kahdelta eri rannalta Racha Yai -saarelta. Jokaiselta näytteenottopisteeltä ja syvyydeltä (ranta 0 m, vedenalaiset pisteet 3-5 metriä ja 8-10 metriä) otettiin viisi (5) rinnakkaisnäytettä, jotka kerättiin metallisella lastalla noin 5 cm syvyyteen asti. Näytteet kerättiin läpinäkyvään, suljettavaan muovipussiin.



Kuva 2. Rantasedimenttinäytteet kerättiin nousuveden rajalta (nousuveden korkein kohta) laskuveden aikaan.

Näytteet käsiteltiin ja analysoitiin soveltaen NOAA 2015 manuaalia (Masura ym., 2015) käytettävissä olevan tekniikan ja näytteiden laadun mukaisesti, soveltaen suolasokeriliuoksen käyttöä (Thompson ym., 2004).

2.2. Tutkimusalue



Kuva 3. Näytteenottopisteet Phuketin länsirannikolla ja Koh Racha -saarella.

Näytteet kerättiin neljältä hiekkarannalta Phuketin länsipuolelta ja kahdelta hiekkarannalta Phuketin eteläisen saaren itäpuolelta tammikuussa 2017 (kuva 3)

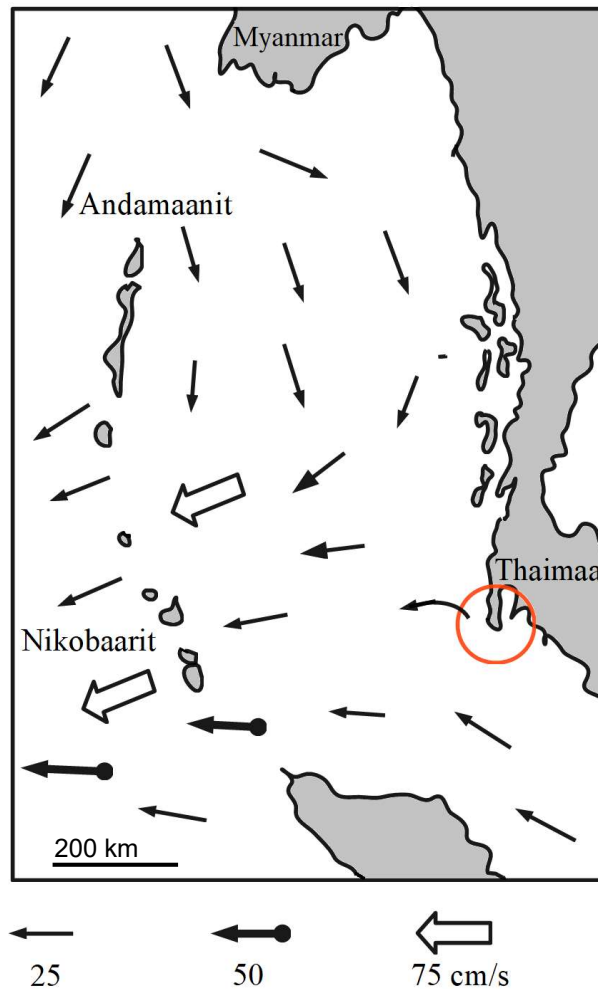
1. Bang Tao
2. Surin
3. Patong
4. Naiharn
5. Koh Racha Yai (Ao Tyr)
6. Koh Racha Yai (Ao La)

Phuketin länsipuolen rannat ovat hiekkarantoja, joissa on päivittäin runsaasti vierailijoita. Saari Racha Yai on suosittu sukelluskohde. Kaikki tutkitut rannat olivat silminnähden roskaantuneita (suurempi muoviroska, kuten juomapullot ja kertakäyttöaterimet) siitä huolimatta, että roskaa kerätään useilta rannoilta päivittäin. Suosituimpiin turistikohteisiin kuuluva Patong oli myös näytteenottoaikaan vilkkaimpia rantoja.

2.2.1. Alueen hydrografiset peruspiirteet

Phuketin länsiranta kuuluu Andamanmeren alueeseen ja siellä vaikuttavat suuret merivirrat ohjautuvat osittain monsuunituulten kausittaisen vaihtelun mukaan. Näytteenottoaikaan tammikuussa koillistuuli vaikuttaa alueen virtauksiin pohjoisen päiväntasaajanvirran työntäessä Malakansalmen läpi vettä kohti Sri Lankaa (Tomzak ja Godfrey 1994) (kuva 4) Phuketissa vaikuttaa myös voimakas vuorovesi. Vuoroveden

voimakkuudesta riippuen se liikuttaa pohja-ainesta edestakaisessa liikkeessä vuoroveden noustessa ja laskiessa. Näytteenottoaikaan sedimenttiä oli myös työntynyt myrskyn seurauksena Phuketin eteläpuolisten saarten vedenalaisille näytteenottopisteille Racha Yailla joko syvemmillä merialueilta tai ympäröiviltä matalilta pohjilta (alueella toimivan sukelluskeskuksen henkilökunnan huomioiden mukaan).



Kuva 4. Pohjoisen päiväntasaajavirran suunta ja voimakkuus koillistuulten aikaan (northeast monsoon). Nuoli kertoo virtauksen suunnan ja voimakkuuden. (Brown 2007). Punaisella ympyröitynä Phuketin alue.

2.3. Näytteiden esikäsittely

Sedimenttinäytteet kuivattiin lasipurkeissa uunissa 90°C:sta noin 24 tunnin ajan, jonka jälkeen kuivaa hiekkaa punnittiin käsittelyyn 400 g. Näyte siivilöitiin ja muovit eroteltiin hiekasta lisäämällä näytteeseen kokonaisuudessaan noin 4 dl kylläistä sokerisuolaliuosta ja sekoittaen huolellisesti metallilusikalla. Asettumisen jälkeen kelluvat partikkelit otettiin talteen pipetoimalla supernatantin pinnalta tai nyppimällä pinseteillä mikroskoopin alla suodatinpaperille (Whatmann). Suodattumisen jälkeen suodatinpaperi taiteltiin ja säilöttiin pieniin kirkkaisiin polystyreenipurkkeihin.

2.4. Jatkokäsittely ja analysointi

Näytteestä poistettiin orgaaninen aines hapettamalla näytettä 30 % vetyperoksidilla (H_2O_2) noin viikon ajan. Näyte siivilöitiin ja huuhdottiin 0,3 mm silmäkokoisen siivilän läpi ja kuivattiin sekä säilöttiin analyysiä varten.

Näytteistä valikoitiin preparointimikroskoopin (NIKON SMZ 745) avulla analysoitaviksi partikkelit. Selkeät hiekanjyvät sekä eläin- ja kasvipäriset materiaalit heitettiin pois ja mahdolliset muovit kerättiin talteen. Muoviksi partikkeli tunnistettiin kiiltävän pinnan, joustavuuden tai murtumattomuuden perusteella. Epäselviin tapauksiin käytettiin kuumaneulatestiä, jossa partikkelia kosketetaan kuumennetulla neulalla (esimerkiksi GESAMP 2019). Neulaan muoville tyypillisesti (esimerkiksi sulamalla) reagoivat partikkelit valikoitiin mukaan. Mikroskopoinnissa noudatettiin periaatetta, jonka mukaan epävarmat tapaukset arvioitiin mahdollisesti muoviksi, ja näin mukaan FTIR-analyysiin, jotta saataisiin mahdollisimman tarkka tulos todellisesta partikkelimäärästä.

Tavallisesti ympäristössä esiintyvällä mikromuovilla tarkoitetaan alle 5 mm partikkeleita. Vaikka termi ”mikro” viittaa alle 1 mm kokoluokkaan, on 5 mm melko vakiintunut yläraja (Van Cauwenberghe ym., 2015). Myös NOAA suosittaa 5 mm ylärajaa (Masura ym., 2015). Alaraja vaihtelee tutkimuskohteen mukaan, mutta käytännön syistä se usein sijoittuu noin 300 mikrometrin kohdalle (Arthur ym., 2008). Alle 5 mm:n kokoiset muovipartikkelit näyttävät olevan myös lukumäärällisesti yleisin roska meriympäristössä (Browne ym., 2010; Eriksen ym., 2014; Wessel ym., 2016). Joissain fysiologisia vaikutuksia arvioivissa tutkimuksissa keskitytään selvästi alle millimetrin partikkeleihin, esimerkiksi von Moos ym. (2012) kohteena olivat alle 80 μm kokoiset muovipelletit. Tässä tutkimuksessa tutkin pääosin alle 5 mm partikkeleita, mutta pienen näyttemäärän

kompensoimiseksi mukaan valikoitui myös isompia partikkeleita siten, että suurimman partikkelin pituus oli 10 mm.

Muoviksi varmistuneiden partikkeleiden jakauma näytteenottopisteiden ja syvyysgradientin mukaan tarkasteltiin tilastollisesti. Koska aineisto ei ollut normaalisti jakautunut, testattiin esiintyvyyden eroja Mann-Whitneyn testillä. Analyysissä käytettiin SPSS tilasto-ohjelmaa. Tulos tulkittiin merkitseväksi p-arvon ollessa yhtä suuri kuin tai alle 0,05.

2.4.1. Analysointi FTIR-spektrometrilla

FTIR-spektrometria perustuu erilaisten molekyylien ominaisuuksiin absorboida infrapunavaloa eri tavoin. Yksinkertaistaen spektrometri lähettää partikkeliin infrapunasäteen, joka absorboituu partikkeliin sen molekyyliarakenteesta riippuen. Absorbanssiprofiili luetaan laitteen antamasta spektrikäyrästä, jota verrataan tunnettuihin spektreihin käyttäen apuna esimerkiksi tiettyä tietokantaa eli muovikirjastoa. FTIR-spektrometria on yleisesti käytetty menetelmä muovilaadun tunnistamiseen (esim. Andrady 2011). FTIR-spektroskopia on verrattain helppo, nopea ja kustannustehokas tapa analysoida materiaaleja ja sillä voidaan saada runsaasti tietoa. Haittapuolina voidaan mainita laitteen heikkous analysoitaessa eri materiaalien seoksia. Vaikka FTIR-menetelmää pidetään luotettavana, on myös huomattu, että ympäristöstä mikromuoveihin absorboituneet aineet voivat muuttaa absorptiospekttriä. Tällaisen reaktion voi aiheuttaa esimerkiksi antibioottinen tylosiini (Guo ym., 2018).

Tässä tutkimuksessa näytteet analysoitiin FTIR-spektrometrillä käyttäen OPUS 6.5 -ohjelmaa (Bruker). Ohjemaan sisältyy spektrikirjasto, joiden avulla materiaalin tunnistus tehdään. Tunnistuksen luotettavuus ilmenee hit quality lukuna (0-1000). Kaikki tämän tutkimuksen tunnistukset saivat arvon 500 tai yli. Epäselvien tulosten kohdalla, esimerkiksi kirjaston antaessa ehdotukseksi ainoastaan vastaavaa materiaalia sisältävän tuotteen tuotenimen, käytettiin myös spektrin tarkastelua ja manuaalista tulkintaa. Esimerkiksi Patong 5.1. näytteen tuotenimen perusteella materiaalia ei voinut tunnistaa. Tapauksessa sovellettiin spektrin piikkien tulkintaa ja spektrin sisältämä piikki 1720 kohdalla voitiin tulkita akrylaattiryhmäksi (Kaniappan ja Latha, 2011). Tämän

perusteella partikkeli tulkittiin akryylimuoviksi. FTIR-spektroskopiaa käytettiin myös sulkemaan pois sellaisia näytteitä, jotka eivät olleet muovia.

2.4.2. Analysointi pyrolyysi-kaasukromatografia-massaspektrometrillä

Py-GC/MS on vähemmän käytetty menetelmä mikromuovitutkimuksessa. Sen etuja ovat kuitenkin herkkyys ja kyky muodostaa spektri hyvin pienestäkin näytemäärästä, jopa 10 µg (Tsuge ja Ohtani, 2014). Lisäksi menetelmällä voidaan havaita partikkelien sisältämiä, potentiaalisesti ympäristölle haitallisia muovien lisäaineita (Fries ym., 2013).

Pyro-GC/MS:ssä näyte kuumennetaan pyrolyysikammiossa, jolloin sen sisältämät yhdisteet kaasuuntuvat ja kulkeutuvat käytetyn kantajakaasun mukana erottelukolonneihin. Kolonnissa erilaiset yhdisteet kulkeutuvat eri nopeuksilla ja erotellut yhdisteet tunnistetaan massaspektrometrin detektorissa (Tsuge ja Ohtani, 2014). Massaspektrometri on yleisimmin käytetty menetelmä pyrolyysi-kaasukromatografian avulla saatujen yhdisteiden identifioimiseksi (esimerkiksi Tsuge & Ohtani).

Pyro-GC/MS on erittäin herkkä menetelmä. Menetelmän käyttö vaatii kuitenkin suurta asiaan perehtyneisyyttä ja yksittäisten näytteiden käsittely vie hyvin kauan verrattaessa FTIR-menetelmään. Erityisesti yhdisteiden jatkoanalysointi on aikaa vievää ja vaatii kattavan spektrikirjaston, johon verrata massaspektrometrin tuloksia. On myös tiedossa, että tällaiseen materiaalin tunnistamiseen käytettävissä olevat kirjastot voivat antaa virheellisiä tuloksia. Lisäksi materiaalien pyrolysointi voi olla joskus ennalta-arvaamatonta. Nämä kaksi tekijää korostavat tutkimuksen tekijän osuutta analysoinnissa.

Pyro-GC/MS soveltuu erityisesti, kun tarvitaan hyvin tarkkoja määrittämiä muovin materiaalista ja sen sisältämistä muista yhdisteistä. Tässä tutkimuksessa menetelmä oli täydentävä FTIR-analyysin tulosten tulkinnessa, sillä osa partikkeleista oli hyvin pieniä. Suurten näytemäärien analysointiin se on kuitenkin aikaa vievä ja FTIR-menetelmää vaativampi.

Pyro-GC/MS-analyysiin valikoitiin 16 partikkelia. Lisäksi analysoitiin taustan puhtauden varmistamiseksi polyeteeniksi ja polypropeeniksi tiedettyä elintarvikemuovia. Näytteet analysoitiin Bruker Scion 456-GC -kaasukromatografialaitteella käyttäen Pyrola 2000 pyrolyysilaitetta ja Bruker GC/MS ohjelmistoa. Kammion lämmöksi säädettiin 150

°C ja pyrolyysilämpötilaksi 710 °C. Pyrolyysiaika oli 2 sekuntia ja injektorin lämpötila 280 °C. Kantajakaasuna kyseisessä laitteessa käytettiin oletuksena heliumia (He). Split-arvoa pidettiin ensin minuutin ajan 10:ssa ja sitten se nostettiin 100:an (mukaillen Fries ym. 2013).

Pyrolyysin jälkeen lämpötila säädettiin aluksi 40 °C ja nostettiin 180 °C aina 15 °C kerallaan minuutissa. Tämän jälkeen lämpötilaa nostettiin 300:an asteeseen 5 °C minuutissa. Tässä lämpötilassa näytettä pidettiin 12 minuuttia (kuten Nuelle ym., 2014).

Tuloksia verrattiin spektrikirjastoon sekä materiaaliltaan tunnettujen partikkelien spektreihin. Massaspektrometrin ja Bruker-ohjelman tuottama raaka-aineisto analysoitiin AMDIS (Automatic Mass Spectral Deconvolution and Identification System) -ohjelmalla ja NIST 2.2. -kirjastolla. Kirjastohaku tehtiin 60:lle voimakkaimpana esiintyneelle yhdisteelle.

2.5. Tiheyserottelumenetelmän validointi

Mikromuovitutkimuksen ollessa verrattain uusi ala, on käytetyissä menetelmissä vaihtelua ja yhtenäisyyden puutetta (Hidalgo-Ruz ym., 2012). Tässä tutkimuksessa erillisenä kokeena suoritettiin NOAA:n menetelmästä Thompson ym. (2004) mukaan sovelletun tiheyserottelun validointi. Validoinnilla pyrittiin selvittämään, kuinka tehokkaasti neljä erilaista muovityyppiä on mahdollista kerätä talteen hiekkänäytteestä. Validointi tehtiin käyttäen tiedettyä määrää mikromuovipartikkeleita, jotka sekoitettiin puhtaaseen, akvaariokäyttöön tarkoitettuun hiekkaan. Partikkelit poimittiin talteen saman menetelmän mukaisesti, kuin tässä tutkimuksessa esitettiin. Partikkelit valmistettiin itse esineistä raastimen ja saksien avulla. Käytetyt esineet olivat lasten Lego-tyyppinen rakennuspalikka, kalastussiima ja elintarvikepakkauksia. Käytetyt muovimateriaalit olivat akryylinitriili-butadieeni-styreeni (ABS; rakennuspalikka), polyamidi (PA; kalastussiima), polypropeeni (PP; elintarvikepakkaus) ja polyeteeni (PE; elintarvikepakkaus).

2.6. Kontaminaation kontrollointi

Monissa tutkimuksissa kuitumaiset mikromuovipartikkelit muodostavat suuren osan näytteistä löytyneistä partikkeleista (Obbard ym., 2014; Woodall ym., 2014). Kuitumaisten muovipartikkelien on kuitenkin todettu leijailevan ilmassa niin herkästi, että ulkopuoliset lähteet, kuten näytteenkäsittelijän keinokuituiset vaatteet voivat kontaminoida näytteitä (esimerkiksi Nuelle ym. 2014 ja sähköpostikeskustelu Suomen Ympäristökeskuksen mikromuovitutkijoiden Outi Setälän ja Maiju Lehtiniemen kanssa). Myös Willis ym. (2017a) esittävät, että kuitujen suuri määrä tutkimuksissa olisi osittain kontaminaation seurausta. Tämä johtopäätös tehtiin, kun kuituja löytyi myös sedimenttikerroksista, joiden tiedetään muodostuneen jo ennen muovintuotannon alkamista. Kuidut jätettiin tämän tutkimuksen ulkopuolelle, sillä kontaminaation riski katsottiin liian suureksi. Laboratoriokäsittelyn aikana kontrollinäytteellä pyrittiin varmistamaan, että ympäristöstä ei tullut näytteisiin myöskään partikkelimaista kontaminaatiota. Työtilat pidettiin puhtaina ja välineet huuhdeltiin huolellisesti käyttäen puhdistettua vettä. Näytteet pidettiin peitettyinä, kun niitä ei käsitelty.

2.7. Meta-analyysi

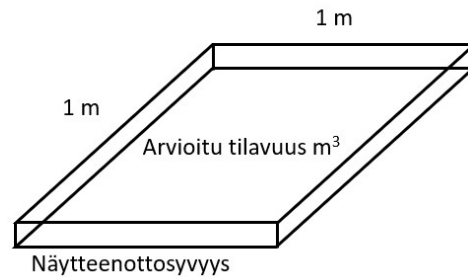
Katsaukseen koottiin 10 erillistä mikromuovitutkimusta (taulukko 2), joista jokaisesta analysoitiin keskimääräinen mikromuovimäärä yhdessä kilogrammassa sedimenttiä. Tutkimukset pyrittiin valitsemaan sillä tavalla, että ne olisivat mahdollisimman vertailukelpoisia. Kaikki tutkimukset kohdistuivat ranta-alueisiin ja näytteet oli otettu joko nousuveden korkeimmalta kohdalta tai lasku- ja nousuveden välistä. Useissa tutkimuksissa oli tutkittu sekä partikkelimaista mikromuovia, että kuituja.

Taulukko 2. Vertailussa käytetyt tutkimukset ja niissä käytetty tapa esittää mikromuovimäärät. Raportointitapa tarkoittaa hiekkasedimenttinäytteen yksikköä. Mikromuovimäärät esitettiin kaikissa tutkimuksissa kpl partikkeleita per yksikkö hiekkasedimenttiä. Cauwenberghe ym. (2013) käyttivät omassa tutkimuksessaan samaa muunnoskaavaa kuin tässä tutkimuksessa käytettiin.

Tutkimus	Maa	Raportointitapa (yksikkö)
Akkajit ym. (2019)*	Thaimaa	Tilavuus (m ³)
Cauwenberghe ym. (2013)*	Belgia	Tilavuus (l)
Chen ym. (2020)	Taiwan	Paino (kg)
Claessens ym. (2011)	Belgia	Paino (kg)
Graca ym. (2017)	Puola	Paino (kg)
Karthik ym. (2018)*	Intia	Ala (m ²); arvio tilavuudesta (l)
Kunz ym. (2016)*	Taiwan	Tilavuus (m ³)
Martins ym. (2011)*	Portugali	Ala (m ²)
Naji ym. (2017)	Iran	Paino (kg)
Piñon-Colin ym. (2018)	Meksiko	Paino (kg)
Tata ym. (2020)	Algeria	Paino (kg)
Wessel ym. (2016)*	Alabama, USA	Ala (m ²); arvio tilavuudesta (l)
Yu ym. (2016)	Kiina	Paino (kg)
Zhou ym. (2018)	Kiina	Paino (kg)

* Näihin tutkimuksiin sovellettiin muunnoskaavaa tätä tutkimusta varten.

Niiden tutkimusten tuloksia, joissa näytemäärät ilmoitettiin kappaletta pinta-alaa kohden, manipuloitiin vastaamaan karkeasti painoa. Pinta-ala muutettiin tilavuudeksi ilmoitetun näytteenottosyvyyden perusteella (kuva 5). Jos näytteen tilavuus oli ilmoitettu, käytettiin sitä suoraan. Muunnokset laskettiin käyttämällä seuraaviin arvioihin perustuvaa muunnoskaavaa: kuutio (1 m³) sedimenttiä painaa 1600 kg (Fettweis ym., 2007) ja kuivan ja märän sedimentin suhde laskettiin olettaen märän sedimentin painavan 1,25 kertaisesti sen mitä tilavuudeltaan vastaava määrä kuivaa sedimenttiä (Claessens ym., 2011).



Kuva 5. Osassa tutkimuksista sedimenttinäytteen koko arvioitiin ilmoitetun alan ja näytteenottosyvyyden perusteella.

Näistä kymmenestä tutkimuksesta viisi valittiin mukaan katsaukseen löydettyistä materiaaleista. Nämä tutkimukset pyrittiin valitsemaan sen mukaan, että niissä oli esiintynyt vain vähän tai ei lainkaan kuitumaista mikromuovia. Tämä tehtiin sen vuoksi, että vertailuaineistona käytetty tutkimus muovin maailmanlaajuisista tuotantomääristä (Geyer ym., 2017) ei huomionnut vaatekuitujen, eikä polyamidin tuotantoa. Tämän vuoksi myös Karthik ym (2018) tekemästä tutkimuksesta, jossa oli kohtalaisen suuri osuus (12%) Nylon-muovia (polyamidi) poistettiin tämä muovilaatu. Muiden muovilaatujen osuutta kasvatettiin siten, että ne vastasivat prosentuaalista osuutta siinä tilanteessa, jos Nylon-muovia ei olisi esiintynyt lainkaan.

Osassa tutkimuksista muovimateriaalin osuudet oli ilmoitettu vaihtelevalla tarkkuudella. Tutkimukset, joissa muovilaatujen suhteelliset tai absoluuttiset osuudet oli esitetty ainoastaan graafisin keinoin, sovellettiin verkossa käytettävää grafiikan digitointiohjelmaa WebPlotDigitizer:ia (Rohatgi 2019). Materiaaleja vertailtiin maailmanlaajuisiin muovintuotantomääriin (Geyer ym., 2017).

On huomattava, että tulokset on saatu esiin yhdistämällä jokaisen tutkimuksen sisältämät erilliset rannat ja sijainnit siten, että esitetyt määrät kuvaavat aina kyseisen tutkimuksen keskiarvoa eri rannoista. Osasta tutkimuksista jätettiin hyvin poikkeavat rannat, kuten lähes täysin makeat murtovesialueet (Wessel ym., 2016), tutkimuksen ulkopuolelle. Tämä tehtiin siitä syystä, että tutkimukseni keskittyy erityisesti mikromuoviin merialueilla ja vaikka makeatkin estuaarit kuuluvat meriekosysteemeihin on jo niiden vesimassan tiheys huomattavasti poikkeava meriveden tiheydestä ja siksi arvioin, että muovien kertyminen tällaisille alueille saattaa noudattaa eri tyyppisiä mekanismeja.

3. Tulokset

3.1. Mikromuovin määrät ja sijoittuminen gradientin mukaan

Muoviksi kahden menetelmän yhdistelmällä tunnistettuja partikkeleita löytyi tutkimuksessa 12 kappaletta. Vedenalaisilta vyöhykkeiltä muovia ei löytynyt kummaltakaan näytteenottopisteeltä (La ja Tyr) 3-5 m (tästä eteenpäin 5 m) syvyydestä. Molemmilta pisteiltä muovia löytyi 8-10 m (tästä eteenpäin 10 m) syvyydestä: La 2 kpl ja Tyr 1 kpl (taulukko 3). Näytteiden keskiarvot on esitetty taulukossa 4.

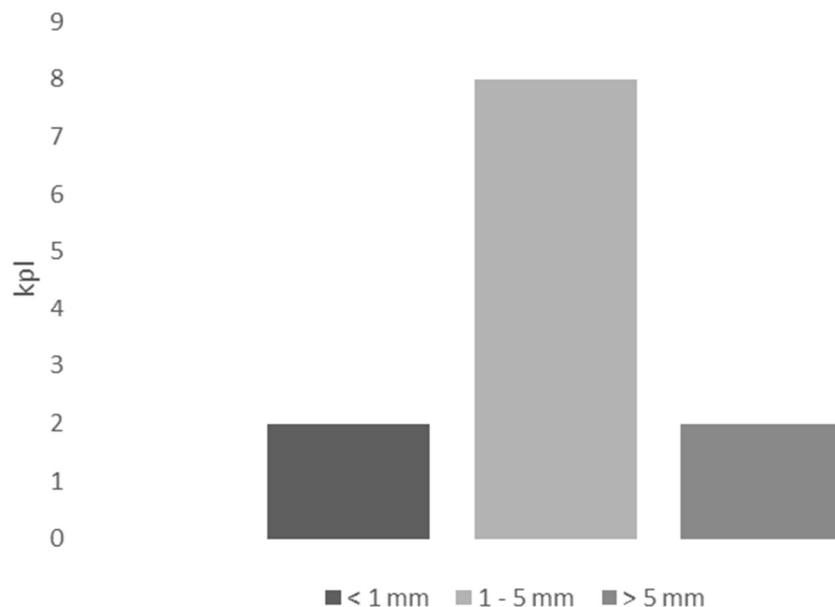
Taulukko 3. Kaikki mikromuovilöydökset rannan ja syvyyden mukaan.

Kokonaispartikkelimäärät rannoittain						
Syvyys (m)	Ao La	Ao Tyr	Patong	Surin	Bang Tao	Naiharn
0	0	1	5	2	1	0
3-5	0	0				
8-10	2	1				

Taulukko 4. Löydettyjen partikkeleiden keskiarvot per näyte (400 g kuivaa hiekkaa) keskivirheineen

Keskiarvot per 400 g näytettä						
Syvyys (m)	Ao La	Ao Tyr	Patong	Bang Tao	Surin	Naiharn
0	0 (± 0)	0,2 ($\pm 0,2$)	1 ($\pm 0,3$)	0,2 ($\pm 0,2$)	0,4 ($\pm 0,4$)	0 (± 0)
3-5	0 (± 0)	0 (± 0)				
8-10	0,4 ($\pm 0,24$)	0,2 ($\pm 0,2$)				

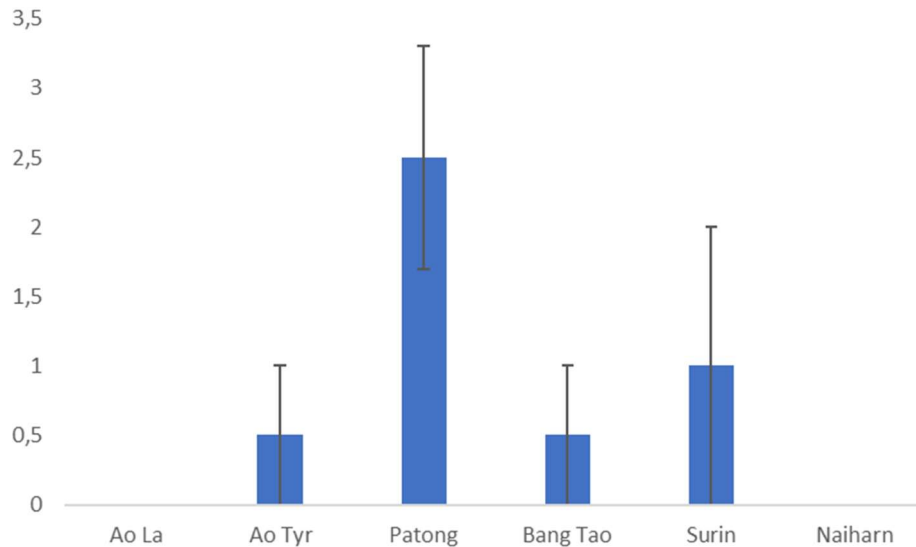
Partikkeleiden koko vaihteli 0,8 mm ja 10 mm välillä. Eniten löytyi keskikokoisia, eli 1-5 mm kokoluokkaan osuvia partikkeleita (kuva 6). Partikkeleiden muoto vaihteli nelikulmaisista levymäisistä kappaleista pitkiin ja ohuisiin tikkuihin, sekä epäsäännöllisen muotoisiin tasakokoisiin pelletteihin. Myös muovikalvoja löytyi.



Kuva 6. Löydettyjen mikromuovipartikkeleiden jakauma kokoluokittain.

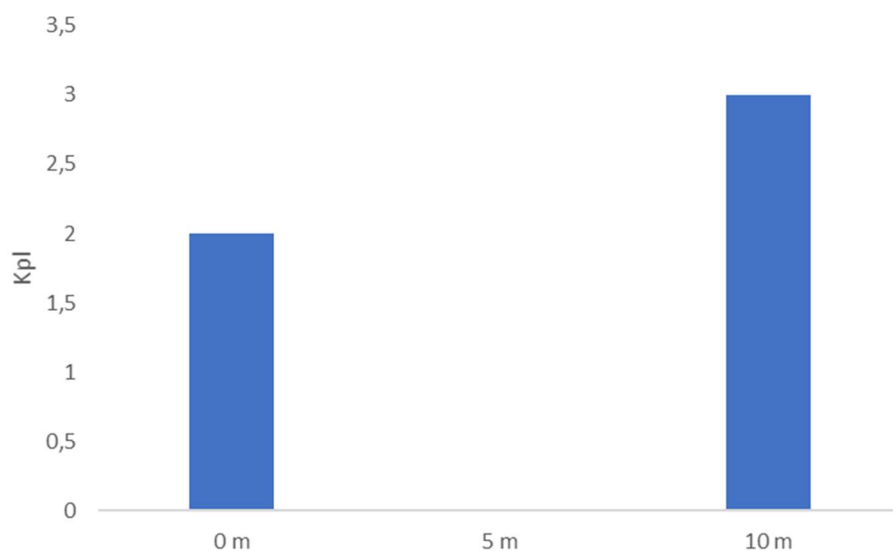
Ainoat merkitsevät erot näytteenottorantojen partikkelimäärissä löytyvät kahden vähiten muovia sisältäneen ja yhden eniten muovia sisältäneen rannan väliltä. Eniten mikromuovia löytyi Patongin rantaosuudelta (5 kpl) ja vähiten Naiharnin ja Ao Lan rantaosuuksilta (0 kpl). Määrien ero on merkitsevä ($U=2,5$; $p=0,017$). Muiden rantojen väliset erot jäivät alle merkitsevyysarvon. Kuvassa 7 on esitetty mikromuovimäärät yhdessä kilogrammassa sedimenttiä.

Keskimäärin mantereen rannoilta löytyi kokonaisuudessaan 2 partikkelia rantaa kohden, ja saaren rannoilta vastaava tulos oli 0,5 partikkelia. Mantereen neljän näytteenottopisteen ja saaren kahden näytteenottopisteen väliltä ei löytynyt merkitseviä eroja ($U=79$; $p=0,211$).



Kuva 7. Partikkelimäärien keskiarvot keskivirheineen yhdessä kilogrammassa rantasedimenttiä 0 m näytteenottopisteellä.

Partikkelimäärien eroja testattiin syvyysgradientin mukaan. Rantaosuuden ja vedenalaisen osuuden väliltä löytyi merkitsevä ero Ao Lan näytteenottopisteellä. Rannalla oli siis vähemmän muovia, kun vedenalaisella osuudella ($U=15$; $p=0,038$). Ao Tyrissä eroa ei löytynyt ($U=23$; $p=0,679$). Tarkasteltaessa kummankin rannan tuloksia yhdessä erot rantaosuuden ja sedimentin välillä olivat pienet ($U=75$; $p=0,062$), mutta suuremmilla näytemäärillä erot olisivat saattaneet muuttua merkitseviksi. Rannan (0 m) ja matalan sedimentin (5 m) välillä ei näyttänyt olevan eroa ($U=45$; $p=0,317$), kuten ei myöskään rannan ja 10 m:n osuuden välillä ($U=39,5$; $p=0,255$) (kuva 8).



Kuva 8. Mikromuovipartikkelien määrät Ao La ja Ao Tyrin näytteenottopisteillä syvyyden mukaan. Suurin tiheys löytyi 10 m:n syvyydestä, jossa partikkeleita oli yhteensä 3 kpl.

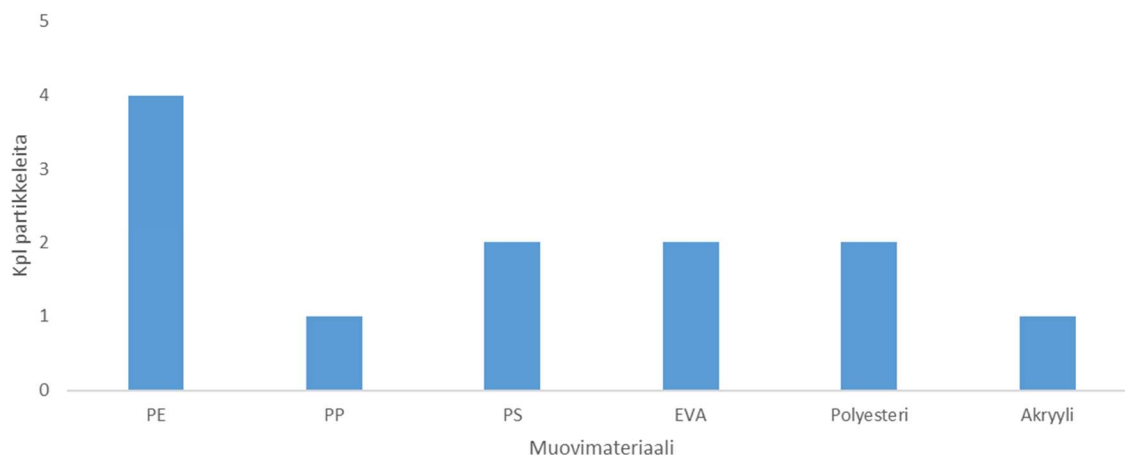
Yksittäin kahden näytteenottorannan välillä ei löytynyt juurikaan merkitseviä eroja gradientin suhteen verrattaessa rantaosuuden ja kahden vedenalaisen osuuden (5 ja 10 m:n syvyydet) mikromuovimääriä keskenään. Ao Tyr rannan ja 5 m:n, sekä 5:n ja 10 m:n muovimäärien ero oli pieni (U=10; p=0,317). Rannan ja 10 m:n välillä ei ollut merkitsevää eroa (U=12; p=0,881)

3.2. Mikromuovin alkuperämateriaali

FTIR-analyysiin valikoiduista noin 20:sta partikkelista 12 tulkittiin muoviksi. Muovimateriaalit jakautuivat näytteenottopisteillä seuraavasti (suluissa tuloksen tarkkuus ”hit quality” -arvo): La 10m, näyte 1.1: polyester (967); La 10 m, näyte 2.1: polypropeeni-polyeteeni seos (565); Tyr ranta näyte 2.1: polystyreeni (948); Tyr 10 m, näyte 4.2: polyeteeni (655), Surin ranta, näyte 4.1: polystyreeni (794); Surin ranta, näyte 4.2: polyeteeni (992); Bang Tao ranta, näyte 2.1: etyylivinyylisetaatti (908), Patong ranta, näyte 1.1: HD-polyeteeni (902), Patong ranta, näyte 2.1: etyylivinyylisetaatti (895), Patong ranta, näyte 2.3: polyesteri (776), Patong ranta, näyte 4.1: HD-polyeteeni (624), Patong ranta, näyte 5.1: akryylimuovi (531) (Taulukko 5 ja kuva 9).

Taulukko 5. Mikromuovipartikkeleiden materiaalit näytteenottopisteen mukaan. Tähdellä () merkityt arvot ovat 10 m näytteenottopisteeltä, muut arvot ovat rantanäytteistä (0 m).*

	Ao La	Ao Tyr	Patong	Bang Tao	Surin	Naiharn
PE	-	1*	2	-	1	-
PP	1*	-	-	-	-	-
PS	-	1	-	-	1	-
EVA	-	-	1	1	-	-
Polyesteri	1*	-	1	-	-	-
Akryyli	-	-	1	-	-	-



Kuva 9. Tutkimuksessa löydettyjen partikkeleiden määrät muovilaadun mukaan (FTIR-analyysin perusteella).

Loput FTIR-analysoidut näytteet, jotka eivät olleet muovia olivat kasvikuituja, stearaatteja, muovin apuaineita tai silikonina.

3.2.1 Vertailu pyro-GCMS-menetelmään

Pyrolyysi-kaasukromatografia-massaspektrometri -kokeeseen valikoitiin noin 16 partikkelia. Lisäksi analysoitiin vertailukohteiksi polyeteeniksi ja polypropeeniksi tiedettyä elintarvikemuovia. Pyro-GC/MS -analyysin tulokset tukivat pääosin FTIR-spektrometrianalyysijä. Muutamien partikkeliin kohdalla tuloksissa oli ristiriitaa. Partikkeli Patong 4.1 tulkittiin FTIR-spektrin perusteella HD-polyeteeniksi. Myös pyro-GC/MS tulkinta tuki tätä, mutta spektrikirjastosta löytyi vastaavuus myös metyylipropyliesterin kanssa, jolloin on syytä epäillä, että kyseessä voisi olla etyylivinyyliasetatti. Kuitenkin FTIR-tuloksesta johtuen partikkeli määriteltiin lopulta polyeteeniksi.

3.3. Tiheyserottelumenetelmän validointi

3.3.1. Palautuminen näytteestä

Validointikokeessa partikkeleista vähintään 80 % ja enintään 100 % saatiin poimittua talteen yksittäisestä näyttereplikaatista. ABS-materiaalissa lähes kaikki partikkelit

Polymer Type	Kpl partikkeleita (approx.)
ABS	9,8
PP	9,2
PE	9,4
PA	9,4

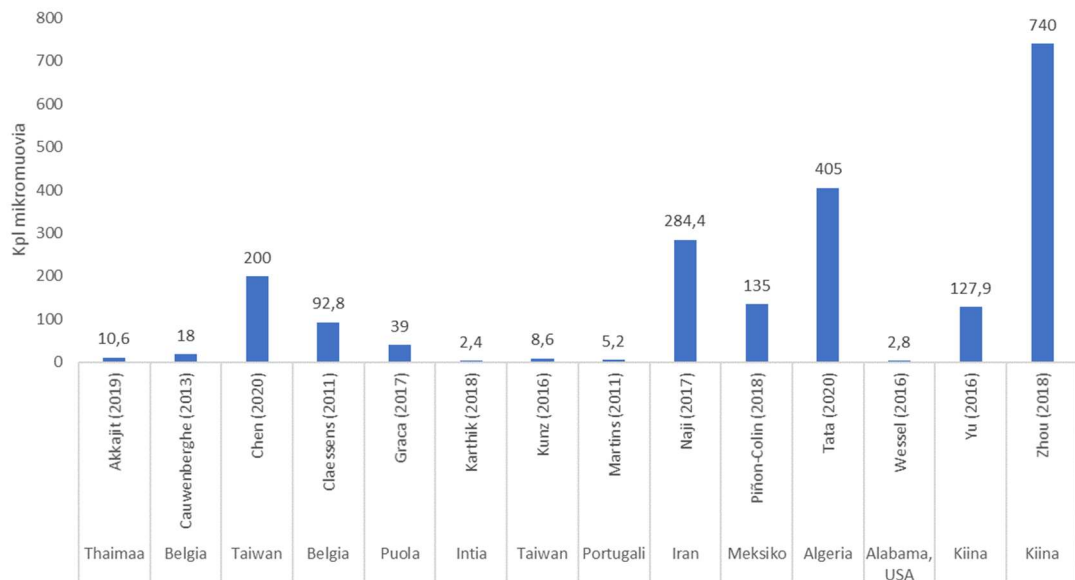
3.3.2. Kokojakauma

30

3.4. Meta-analyysi

3.4.1. Määrät rannoilla

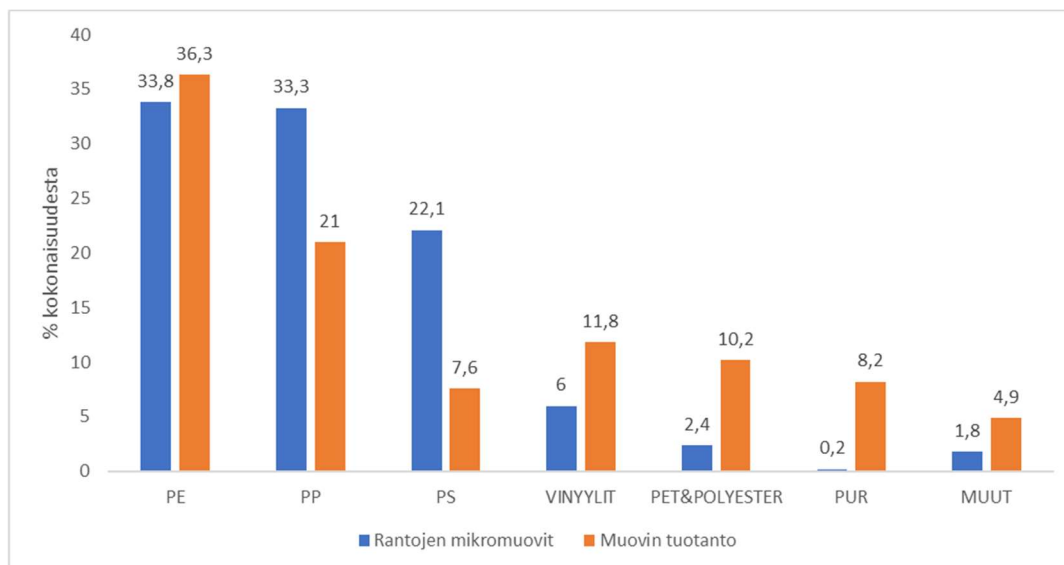
Meta-analyysiin valikoitujen tutkimusten ilmoittamat mikromuovin määrät olivat vaihtelevia. Alimmillaan partikkeleita löytyi keskimäärin 2,4 ja 2,8 kpl kg⁻¹ ja enimmillään 740 partikkelia (kuva 11). Kuitenkin näissä tutkimuksissa yksittäisissä näytteissä määrät saattoivat olla pienempiä (0 partikkelia kg⁻¹) tai huomattavasti suurempia (> 10 000 partikkelia kg⁻¹).



Kuva 11. Rantojen mikromuovimäärien keskiarvoja kilogrammassa kuivaa sedimenttiä. Useissa tutkimuksissa arvoja laskettu muunnoskaavan mukaisesti.

3.4.2. Muovilaatujen osuus tuotantomääristä

Verrattaessa viidessä eri tutkimuksessa löytyneitä mikromuovipartikkeleiden materiaaleja maailmanlaajuisiin tuotantomääriin vahvaa korrelaatiota näiden välille ei löytynyt ($r = 0,714$; $p = 0,71$). Muovilaaduista polyeteenin määrät olivat kuitenkin samankaltaisia (rannoilla 33,8 % ja tuotannossa 36,3 %). Toisaalta esimerkiksi polyuretaanin määrä oli hyvin alhainen ympäristön mikromuoveissa (0,2 %) kun taas sen tuotantomäärä oli noin 8,2 % (kuva 12).



Kuva 12. Mikromuovien materiaalit suhteessa maailmanlaajuisiin tuotantomääriin. Luvut ovat prosenttiosuuksia kokonaismääristä.

4. Tulosten tarkastelu

4.1. Mikromuovin esiintyminen Phuketin ranta-alueilla

Mikromuovipitoisuus oli kokonaisuudessaan ja muihin tutkimuksiin verrattaessa vähäinen. Syitä tähän voivat olla se, että kyseiset rannat eivät ole muovin akkumulaatioalueita tai että näytemäärät jäivät verrattain vähäisiksi. On osoitettu, että mikromuovit kertyvät todennäköisimmin pehmeille sedimenttipohjille alueilla, joissa virtaus on vähäistä, esimerkiksi estuaareihin (Maes ym., 2017). Tutkimuksessa katetut vedenalaiset kohteet ovat voimakkaasti vuoroveden vaikutuksen alaisia ja hiekka siellä on paikoin hyvinkin karkeaa. Esimerkiksi Willis ym. (2017a) esittävät, että vedenalaisilla näytteenottopisteillä enemmän mikromuovia esiintyi sellaisella alueella, jossa oli vähemmän veden liikettä ja näin ollen pohjan huuhtoutumista. Voidaan siis pohtia, että suurimmat akkumulaatioalueet ovat muualla, kuin näissä matalissa sedimenteissä, vaikka rannalle vuoroveden korkeimman kohdan alueelle muovia kertyikin.

Sedimentissä mikromuovin on epäilty kulkeutuvan syvemmälle selkärangattomien mukana bioturbaation seurauksena. Toisaalta taas Itämeren alueella tehdyn tutkimuksen mukaan sedimentin eliöt eivät aina kierrätä muovia takaisin sedimentin pinnalle, vaan se toimisi loppusijoituspaikkana jääden sedimenttikerrokseen (Näkki ym., 2019). Itämeren kaltaisten merialueiden hienojakoisessa pohjasedimentissä tapahtuva mikromuovin liikehdintä ei ole suoraan sovellettavissa karkeaan ja runsaasti liikkuvaan valtamerialueiden hiekkalaatuun, kuten tutkimuskohteeni tapauksessa. Esitänkin, että tutkimallamme alueella mataliin sedimentteihin akkumuloituminen ei välttämättä tapahdu edellä mainitulla tavalla, vaan vuorovesi, aallokko ja myrskyt liikuttavat matalien pohjien hiekkaa siinä määrin, että muovi työntyy rannoille, palautuu takaisin vesipatsaaseen tai kulkeutuu syvemmille merialueille vajoten sedimentteihin vasta toisaalla.

Toinen syy vähäisiin mikromuovin määriin vedenalaisilla näytteenottopisteillä voi olla myös vaihteleva hiekan raekoko ja huokoisuus. Toisaalta esimerkiksi Zhang ym. (2019) esittävät, että korallihiekan huokoisuus ei välttämättä vaikuttaisi mikromuovin määrälliseen esiintymiseen vertailtaessa rantoja Kiinanmerellä. Yksi mahdollinen selitys voi olla käyttämäni näytteenottomenetelmän sopivuus karkeammille pohjille. Tämän todentaminen vaatisi kuitenkin suurempia näytemääriä ja reaktion analyysiä.

Mikromuovien pienen koon ja sedimentin seassa olevan orgaanisen materiaalin ja simpukankuorten vuoksi on otettava huomioon myös mahdolliset virheet mikroskopoinnissa ja näytteiden käsittelyssä. Esimerkiksi Graca ym. (2017) esittävät myös ajatuksen siitä, että näytteiden käsittely vaatii suurta tarkkuutta ja silläkään ei välttämättä päästä täydelliseen tulokseen.

Vaikka merkitsevää eroa saaren ja mantereen rantojen välillä ei löytynyt, oli saarinäytteiden muovimäärän keskiarvo kuitenkin pienempi, kuin mantereen näytteiden. On mahdollista, että suuremmilla näytteenottomäärillä merkitseviä eroja olisi löytynyt. Vaikka merivirrat kuljettavat tehokkaasti muovia, on yksi mahdollinen selitys muovimäärien eroille tutkimushypoteesin mukainen, eli ihmistoiminnan ja asutuksen välitön vaikutus läheisille rannoille. Vastaavasti Graca ym. (2017) totesivat Puolassa tutkimusrantojensa olevan saastuneempia alueilla, joissa turisteja liikkui enemmän. Akkajit ym. (2019) löysivät vastaavia tuloksia Phuketin alueella. Myös heidän tutkimuksessaan Patongin ranta oli pahiten saastunut. Muut tutkimuskohteet olivat kuitenkin eri rantoja kuin tässä tutkimuksessa esitetyt. Akkajit ym. esittävät myös, että Patongin suuri turistien ja heille järjestettyjen palveluiden määrä lisää etenkin suuremman mikromuoviroksan ja muoviroksan määrää. Tämä mahdollisesti viittaisi siihen, että suosituimman turistirannan muovi on peräisin paikallisista lähteistä, toisin kuin hiljaisempien rantojen muoviroksa.

Vähäisistä mikromuovimääristä huolimatta tiedetään kuitenkin, että tutkimusalue on tärkeä turistikohde ja siihen liittyy suuri muovin kulutus. Onkin syytä epäillä, että mikromuovia voisi tällaisella alueella syntyä suuremman muoviroksan, voimakkaan UV-säteilyn ja rannalla tapahtuvan veden ja hiekan liikkeen aiheuttaman muovin fyysisen hajoamisen (Efimovan ym. 2018 teorian mukaan) seurauksena. Merivirroista riippuen, nämä alueet voisivatkin toimia akkumulaatioalueen sijaan mikromuovin lähteenä. Tärkeitä jatkotutkimusaiheita voisivat tässä tapauksessa olla matemaattinen mallintaminen merivirtojen ja laajempien ympäristön mikromuovilöydösten perusteella. Hardesty ym. (2017) toteavatkin, että mikromuovitutkimuksessa on vielä suuria puutteita sen suhteen, mitä tiedetään muovin liikkeistä meriympäristössä ja että tätä kysymystä voitaisiin käsitellä mallintamalla muovin liikkeitä. Vähän tiedetään esimerkiksi siitä, mikä on muovin edestakaisen liikkumisen merkitys (rannalta veteen ja takaisin rannoille).

4.2. Mikromuovin määrät meta-analyysissä

Tarkasteltaessa muita tutkimuksia, on selvää, että vaihtelu on suurta. Vähäisimmät mikromuovimäärät vaihtelevat keskimäärin muutamasta yksittäisestä partikkelista satoihin partikkeleihin kilogrammassa rantasedimenttiä. Alhaisia määriä on löytynyt esimerkiksi Alabaman Mobile Bay estuaarista (Wessel ym., 2016) ja Intian kaakkoisrannoilta (Karthik ym., 2018).

Suurimassa osassa tutkimuksista oli pyritty tarkastelemaan eri tyyppisiä rantoja, sellaisia, joissa on runsaasti turismia ja sellaisia, joissa on vähemmän aktiviteettia. Lähes poikkeuksetta hiljaisemmilta rannoilta löytyi myös vähemmän mikromuovia. Naji ym. (2017) totesivat, että mikromuovin määrät korreloivat myös heidän tutkimansa makromuovin ja ihmispaineen kanssa. Oli myös huomattavaa, että jopa sellaisilta suojelluilta merialueilta, joilta ei löytynyt makromuovia, löytyi kuitenkin mikromuovia. Tällaisten tulosten myötä on tärkeää monitoroida mikromuovin määriä myös suojelluilla alueilla, sillä useat tulokset viittaavat nyt siihen, että mikromuovin leviämistä on äärimmäisen vaikea kontrolloida.

On kuitenkin otettava huomioon, että näiden tutkimustulosten muuttamiseksi vertailukelpoiseen muotoon käytettiin edempänä mainittua muunnoskaavaa ja osassa näytteen koon arvioiminen oli karkeaa puutteellisen tiedon vuoksi. Ensinnäkin useissa tutkimuksissa ilmoitettu näytteenottomäärä voi olla todellista alhaisempi. Käytettäessä pinta-alaa ja näytteenottosyvyyttä yksikkönä, on mahdollista, että arviointi ei ole ollut tarkkaa. Esimerkiksi m^2 ala ja 5 cm näytteenottosyvyys (Karthik ym., 2018) tuottaisivat noin 50 litraa näytehiekkaa. Toisaalta tutkimuksessa ilmoitettiin näytteen mahtuneen yhteen 15 l:n säiliöön. Useissa tutkimuksissa ei kuitenkaan ollut ilmoitettu näytteen tilavuutta tai painoa, jolloin arviointi perustui pinta-alaan ja näytteenottosyvyyteen.

Tutkimusten keskinäinen vertailu on kuitenkin oleellinen osa tutkimusten tulkintaa, sillä toistaiseksi ei ole voimassa olevia kansainvälisiä raja-arvoja tai hyvän tilan määritelmiä ympäristön mikromuovisaastumisen suhteen. Joitain tutkimuksia on tehty eri eliöiden sietokyvyille (Redondo-Hasselerharm ym., 2018), mutta ympäristössä esiintyvän muovin turvallisia määriä ei vielä osata arvioida. Tärkeää olisikin tuottaa vertailukelpoista tutkimustietoa, jotta tulevaisuudessa olisi mahdollista asettaa esimerkiksi viitearvoja hyvän ympäristön tilan saavuttamiseksi mikromuovin määrän suhteen ja ymmärtää

ongelman luonnetta. Hardesty ym. (2017) esittävät myös ajatuksen siitä, että päästölähteiden tarkka paikantaminen on tärkeää mikromuovinongelman ratkaisemiseksi.

4.3. Mikromuovin materiaalit Phuketin rannoilla

Tässä tutkimuksessa suurin osa löydettyistä muoveista tunnistettiin myös kaupallisesti yleisimmin käytetyiksi muovilaaduksi. Polyeteeni on yleisimpiä muovipolymeerejä ja laajassa kuluttajien käytössä (Geyer ym., 2017). Kuten edelläkin on jo mainittu, yksi mahdollinen lähde tutkimusrantojen muoville on todennäköisesti paikallinen turismi ja näin ollen se tukisi edellä esitettyä teoriaa turismin ja mikromuovin yhteydestä. PE on myös keveimpiä muovilaatuja ja koska suurin osa aineistosta koostui rantanäytteistä (vrt. vedenalaisiin näytteisiin) on syytä olettaa, että tällaiset keveät muovit akkumuloituvat rannoille helpommin kuin painavat laadut. Myös ruokapakkauksissa yleisesti käytettyä polystyreeniä löytyi tutkimusrannoilta, ja kuten edempänä on todettu, keveänä muovilaatuna etenkin solupolystyreenin voidaan olettaa pysyttelevän rannoilla ja veden pintakerroksissa, mahdollisesti vajoten muita laatuja hitaammin.

Koska tutkimuksessa löytyi useita polymeerityyppejä, on syytä olettaa, että myös lähteet mikromuovisaastumiselle alueella ovat moninaiset. Mielenkiintoista on, että tyypillisesti kalastusvälineissä käytetty polyamidi näytti puuttuvan kokonaan. Pienen aineiston vuoksi ei voida kuitenkaan täysin sulkea pois sitä mahdollisuutta, että myös kalastusvälineistä lähtöisin olevaa mikromuovia päätyisi rannoille.

Tutkimuksen ulkopuolelle jäi muutamia sellaisia partikkeleita, jotka mikroskoopoinnin perusteella valikoitiin FTIR-analyysiin. Tällaisia olivat muun muassa silikonia ja stearaatteja sisältävät partikkelit. Näiden mukaan ottamista harkittiin, sillä kumimainen silikonipartikkeli saattaisi teoriassa toimia muovin tavoin. Stearaatit sen sijaan saattavat olla muovin lisäaineita, mutta niidenkään ei voida laskea kuuluvan muoveihin. Toisaalta näiden FTIR-spektrit olivat sellaisia, joita ei voitu välittömästi hylätä. Mielenkiintoinen lisätutkimuksen aihe olisikin muiden synteettisten partikkeleiden ja esimerkiksi biohajoavien muovien vaikutus ja kertyminen meriympäristössä, sillä myös biohajoavilla mikromuoveilla on todettu olevan potentiaalia vaikuttaa merten eliöstöön (Green ym., 2016).

4.4. Muovimateriaalit meta-analyysissä

Rantojen mikromuovin polymeerikoostumusta on tutkittu lukuisissa tutkimuksissa ympäri maailmaa. Huomattavin tulos lienee yleisimpien muovilaatujen (PE, PP ja PS) runsas esiintyvyys lähes kaikissa tutkimuksissa. Vastaava ilmiö löytyy myös muissa kokoomatutkimuksissa (Hidalgo-Ruz ym., 2012).

Alkuperämateriaali kertoo muovin käyttötarkoituksesta, jonka arvioidaan vaikuttavan sen päätymiseen ympäristöön. Rakennus- ja kuljetussektorin käyttämät muovit ovat tyypillisesti aliedustettuina meriympäristössä verrattuna niiden tuotantomääriin. Kertakäyttöiset pakkaukset kulkeutuvat nopeasti tuotannosta kuluttajille ja tarpeettomiksi, sen vuoksi niiden päätyminen ympäristöön myös on runsasta ja jatkuva (Geyer ym. 2017). Verrattaessa muovin laatuja ja tuotantomääriä tekemässäni meta-analyysissä, on nähtävissä, että tietyt muovilaadut ovat ympäristössä aliedustettuja. Tällaisia ovat muun muassa polyuretaanit (PUR), joita käytetään pääosin rakennusmateriaaleissa. Rakennusmateriaalien elinikä on merkittävästi pakkausmateriaaleja pidempi, jolloin niitä ei päädy jätteeksi ja ympäristöön yhtä nopeasti.

Polystyreeni sen sijaan on tuotantoon nähden yliedustettu rannoilla. On todennäköistä, että sen runsas käyttö kertakäyttöisissä ruokailuvälineissä ja ruokapakkauksissa, sekä solupolystyreenin keveä ominaisuus johtavat lopulta siihen, että muovi päätyy runsaissa määrin paikallisesti rannoille suoraan ihmisten jäljiltä tai tuulten ja merivirtojen mukana muista lähteistä. Toisaalta on mielenkiintoista, että vinyylimuoveja näyttäisi löytyvän paljon suhteessa tuotantoon. Useat polyvinyylit ovat tiheitä ja painavia muoveja, jolloin tällaisten mikromuovien voisi olettaa päätyvän pääosin syvempiin sedimentteihin rantahiekan sijaan.

Kuten mikromuovin määrällinen esiintyminen eri kohteissa, myös eri tutkimusten tavat materiaalien esittämisestä ovat vaihtelevia. Ainoastaan graafisessa muodossa esitettyjen tulosten muuttaminen vertailukelpoiseen muotoon on työlästä ja mahdollisesti epätarkkaa. Näyttää kuitenkin siltä, että käyttämäni WebPlotDigitizer -työkalu oli tämän tyyppiseen pienimuotoiseen katsaukseen helppokäyttöinen ja riittävän hyvä. Tarkempaan analyysiin olisi tärkeää, että materiaalien määrät olisivat luettavissa numeerisessa muodossa.

4.5. Tiheyserottelumenetelmä

Käyttämäni menetelmä muovin löytämiseksi sedimentin seasta voidaan todeta hyväksi näiden materiaalien osalta. Voidaan päätellä, että tämän tiheyden ja näitä keveämmät muovit palautuvat kokeessa tehokkaasti. Sokerisuolaliuoksen tiheyttä painavammat ($>1,28 \text{ g/ml}$) muovilaadut toisaalta todennäköisesti jäisivät löytymättä. On myös huomioitava, että kokeessa käytetyt muovilaadut olivat pääosin kirkasvärisiä (tumma sininen, kirkas vaaleanpunainen, neonsävyinen keltainen, vaalea violetti) joten niiden erottaminen supernatantin pinnalta ja mikroskoopin avulla suodatinpaperilta oli erityisen helppoa. Luonnonoloissa muovipartikkelit näyttivät olevan osin haalistuneita ja voikin olla, että hyvin haalistuneet tai värjäämättömät muovipartikkelit voivat jäädä mikroskooppitarkastelussa huomiotta. Tämän välttämiseksi ehdotan, että mikroskopoitaessa voisi käyttää kahta eri väristä taustalevyä, kuten mustaa ja valkoista jokaisen yksittäisen näytteen kohdalla. Näin kontrastin avulla voitaisiin saada paremmin esiin eri värisiä partikkeleita, sillä kuten edellä on mainittu, kokeen tekijän virheet voivat vääristää tulosta. Validointikokeessa käytetty hiekka oli puhdasta ja siten luonnollisessa hiekassa esiintyvien roskien ja simpukankuorten häiritsevää vaikutusta ei voida ottaa huomioon. Nämä tekijät huomioiden voitaisiin arvioida, että menetelmän teoria on toimiva, mutta luonnonnäytteiden käsittelyssä on noudatettava erityistä huolellisuutta näytteiden vaihtelevan laadun vuoksi.

6. Yhteenveto

Muovijätteen ja mikromuovin päätyminen mereen ja sedimentteihin on monivaiheinen ongelma, jonka hallinta vaatii suuria muutoksia jätteenkäsittelyssä. Päätyessään vesistöön on muovin poistaminen käytännössä tällä hetkellä lähes mahdotonta, vaikka puhdistustoimenpiteitä tehdään. Suurten mittakaavojen muovinpoisto etenkin merellä on kuitenkin osoittautunut vaikeaksi. Parhaat keinot jätteen päätymiseksi mereen näyttävät olevan pistemäisten päästölähteiden tunnistaminen ja hallinta. Paikalliset ratkaisut voivat olla tehokkaita, silloin kun lähteetkin ovat paikallisia (Willis ym., 2017b).

Phuketin rantojen vähäinen mikromuovimäärä on toisaalta paikallisen ympäristön tilan kannalta hyvä tulos. On mahdollista, että kyseisillä rannoilla suoritettut siivoustoimet ja turistien käytös eivät ole lisänneet ainakaan paikallista muovikuormaa merkittävästi ja tilanne on pysynyt kohtuullisena.

Mikromuovitutkimusten vertailukelpoisuuden lisäämiseksi olisi erittäin tärkeää, että tutkimusten tekijät noudattaisivat yhteneväisiä menetelmiä ja raportointitapaa. Ilmoitettaessa näytemäärät myös näytteen painon esittäminen mahdollistaisi sen, että eri tyyppisten ympäristöjen ja eri maiden välisiä eroja voitaisiin luotettavasti vertailla. Tehdessä meta-analyysiä, jouduttiin lukuisia tutkimuksia jättämään katsauksen ulkopuolelle ja osassa niistä, jotka valittiin tutkimukseen, on paljon epävarmuustekijöitä. Todellista vertailua voi tehdä ainoastaan raportointimenetelmän ollessa sama, tai luotettavasti sovellettavissa.

Tämän tutkimuksen löydösten ja kirjallisuuskatsauksen perusteella lisätutkimuksia mikromuovin päästölähteiden selvittämiseksi tarvitaan ja eri tyyppisten akkumulaatioalueiden merkitystä ja vaikutusta esimerkiksi biodiversiteettiin ympäröivillä alueilla tulisi arvioida.

7. Läheteet

- Agardy, Tundi, Jacqueline Alder, Paul Dayton, Sara Curran, Adrian Kitchingman, Matthew Wilson, Alessandro Catenazzi, ym. 2005. "Coastal Systems and Coastal Communities". *Ecosystem and Human Well-being: Current State and Trends, Volume I*, nro 10: 514–49.
- Akkajit, Pensiri, Sudarat Thongnonghin, Siriporn Sriraksa, ja Supissara Pumsri. 2019. "Applied Environmental Research Preliminary Study of Distribution and Quantity of Plastic-debris on Beaches Along the Coast at Phuket Province" 41 (2): 54–62.
- Andrady, A.L., S.H. Hamid, X. Hu, ja A. Torikai. 1998. "Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials". *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 46 (1): 96–103.
- Andrady, Anthony L. 2011. "Microplastics in the marine environment". *Marine Pollution Bulletin* 62 (8): 1596–1605.
- Arthur, Courtney, Joel Baker, ja Holly Bamford. 2008. "Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effect and fate of microplastics marine debris". Teoksessa *Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris*.
- AUS. 2017. "Expanded Polystyrene - Technical data".
www.insulfoam.com/wp-content/uploads/2016/08/EPS-Insulation-EPD.pdf.
- Bakir, Adil, Steven J. Rowland, ja Richard C. Thompson. 2014. "Transport of persistent organic pollutants by microplastics in estuarine conditions". *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 140: 14–21.
- Barnes, D. K. A., F. Galgani, R. C. Thompson, ja M. Barlaz. 2009. "Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments". *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364 (1526): 1985–98.
- Besseling, E., E. M. Foekema, J. A. Van Franeker, M. F. Leopold, S. Kühn, E. L. Bravo Rebolledo, E. Heße, ym. 2015. "Microplastic in a macro filter feeder: Humpback whale *Megaptera novaeangliae*". *Marine Pollution Bulletin* 95 (1): 248–52.
- Brown, Barbara. 2007. "Coral reefs of the Andaman Sea - an integrated perspective". *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review* 45: 173–94.
- Browne, Mark A., Tamara S. Galloway, ja Richard C. Thompson. 2010. "Spatial

- patterns of plastic debris along estuarine shorelines". *Environmental Science and Technology* 44 (9): 3404–9.
- Browne, Mark Anthony, Phillip Crump, Stewart J. Niven, Emma Teuten, Andrew Tonkin, Tamara Galloway, ja Richard Thompson. 2011. "Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks". *Environmental Science and Technology* 45 (21): 9175–79.
- Carson, Henry S., Steven L. Colbert, Matthew J. Kaylor, ja Karla J. McDermid. 2011. "Small plastic debris changes water movement and heat transfer through beach sediments". *Marine Pollution Bulletin* 62 (11): 1708–1713.
- Cauwenberghe, Lisbeth Van, Michiel Claessens, Michiel B. Vandegehuchte, Jan Mees, ja Colin R. Janssen. 2013a. "Assessment of marine debris on the Belgian Continental Shelf". *Marine Pollution Bulletin* 73 (1): 161–69.
- Cauwenberghe, Lisbeth Van, Lisa Devriese, François Galgani, Johan Robbens, ja Colin R. Janssen. 2015. "Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects". *Marine Environmental Research* 111 (Lokakuu): 5–17.
- Cauwenberghe, Lisbeth Van, ja Colin R. Janssen. 2014. "Microplastics in bivalves cultured for human consumption". *Environmental Pollution* 193: 65–70.
- Cauwenberghe, Lisbeth Van, Ann Vanreusel, Jan Mees, ja Colin R. Janssen. 2013. "Microplastic pollution in deep-sea sediments". *Environmental Pollution* 182: 495–99.
- Chen, Mei Chi, ja Te Hao Chen. 2020. "Spatial and seasonal distribution of microplastics on sandy beaches along the coast of the Hengchun Peninsula, Taiwan". *Marine Pollution Bulletin* 151 (Syyskuu): 110861.
- Chubarenko, I., A. Bagaev, M. Zobkov, ja E. Esiukova. 2016. "On some physical and dynamical properties of microplastic particles in marine environment". *Marine Pollution Bulletin* 108 (1–2): 105–12.
- Claessens, Michiel, Steven De Meester, Lieve Van Landuyt, Karen De Clerck, ja Colin R. Janssen. 2011. "Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast". *Marine Pollution Bulletin* 62 (10): 2199–2204.
- Courteney-Jones, Winnie, Brian Quinn, Stefan F. Gary, Andrew O.M. Mogg, ja Bhavani E. Narayanaswamy. 2017. "Microplastic pollution identified in deep-sea water and ingested by benthic invertebrates in the Rockall Trough, North Atlantic Ocean". *Environmental Pollution* 231: 271–80.

- Cózar, Andrés, Fidel Echevarría, J Ignacio González-Gordillo, Xabier Irigoien, Bárbara Ubeda, Santiago Hernández-León, Alvaro T Palma, ym. 2014. "Plastic debris in the open ocean." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 111 (28): 10239–44.
- Efimova, Irina, Margarita Bagaeva, Andrei Bagaev, Alexander Kilesa, ja Irina P Chubarenko. 2018. "Secondary Microplastics Generation in the Sea Swash Zone With Coarse Bottom Sediments: Laboratory Experiments" *Front. Mar. Sci.* 5:313.
- Eriksen, Marcus, Laurent C.M. Lebreton, Henry S. Carson, Martin Thiel, Charles J. Moore, Jose C. Borerro, Francois Galgani, Peter G. Ryan, ja Julia Reisser. 2014. "Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea". *PLoS ONE* 9 (12): 1–15.
- Fazey, Francesca M.C., ja Peter G. Ryan. 2016. "Biofouling on buoyant marine plastics: An experimental study into the effect of size on surface longevity". *Environmental Pollution* 210: 354–60.
- Fettweis, M., I. Du Four, E. Zeelmaekers, C. Baeteman, F. Francken, J.-S. Houziaux, M. Mathys, ym. 2007. "Mud Origin, Characterisation and Human Activities (MOCHA) Second Multiannual Scientific Support Plan for a Sustainable Development Policy". *Belgian science policy office* 2: 59.
- Fries, Elke, Jens H. Dekiff, Jana Willmeyer, Marie-Theres Nuelle, Martin Ebert, ja Dominique Remy. 2013. "Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy". *Environmental Science: Processes & Impacts* 15 (10): 1949.
- GESAMP. 2019. "Guidelines for the Monitoring and Assessment of Plastic Litter in The Ocean". *Reports and Studies GESAMP*.
- Geyer, Roland, Jenna R Jambeck, ja Kara Lavender Law. 2017. "Production, uses, and fate of all plastics ever made". *Science Advances* 3 (7): 5.
- Graca, Bożena, Karolina Szewc, Danuta Zakrzewska, Anna Dołęga, ja Magdalena Szczerbowska-Boruchowska. 2017. "Sources and fate of microplastics in marine and beach sediments of the Southern Baltic Sea—a preliminary study". *Environmental Science and Pollution Research* 24 (8): 7650–61.
- Green, Dannielle Senga, Bas Boots, Julia Sigwart, Shan Jiang, ja Carlos Rocha. 2016. "Effects of conventional and biodegradable microplastics on a marine ecosystem engineer (*Arenicola marina*) and sediment nutrient cycling". *ENPO* 208: 426–34.

- Guo, Xuetao, Jingwen Pang, Shouyi Chen, ja Hanzhong Jia. 2018. "Sorption properties of tylosin on four different microplastics". *Chemosphere* 209: 240–45.
- Hardesty BD, Harari J, Isobe A, Lebreton L, Maximenko N, Potemra J, van Seville E, Vethaak AD and Wilcox C (2017) Using Numerical Model Simulations to Improve the Understanding of Micro-plastic Distribution and Pathways in the Marine Environment. *Front. Mar. Sci.* 4:30.
- Heo, Nak Won, Sang Hee Hong, Gi Myung Han, Sunwook Hong, Jongmyoung Lee, Young Kyung Song, Mi Jang, ja Won Joon Shim. 2013. "Distribution of Small Plastic Debris in Cross-section and High Strandline on Heungnam Beach , South Korea" 48: 225–33.
- Hidalgo-Ruz, Valeria, Lars Gutow, Richard C. Thompson, ja Martin Thiel. 2012. "Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification". *Environmental Science and Technology* 46 (6): 3060–75.
- Hinojosa, Iván A., ja Martin Thiel. 2009. "Floating marine debris in fjords, gulfs and channels of southern Chile". *Marine Pollution Bulletin* 58 (3): 341–50.
- Jambeck, Jenna R., Roland Geyer, Chris Wilcox, Theodore R. Siegler, Miriam Perryman, Anthony Andrady, Ramani Narayan, ja Kara Lavender Law. 2015. "Plastic waste inputs from land into the ocean". *Science* 347 (6223): 768–71.
- Janzen, Fredric J. 1994. "Climate change and temperature-dependent sex determination in reptiles" 91 (Elokuu): 7487–90.
- Kaniappan, K., ja S. Latha. 2011. "Certain investigations on the formulation and characterization of polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends". *International Journal of ChemTech Research* 3 (2): 708–15.
- Karthik, R, R S Robin, R Purvaja, D Ganguly, I Anandavelu, R Raghuraman, G Hariharan, A Ramakrishna, ja R Ramesh. 2018. "Microplastics along the beaches of southeast coast of India". *Science of the Total Environment* 645: 1388–99.
- Koelmans, Albert A., Merel Kooi, Kara Lavender Law, ja Erik Van Seville. 2017. "All is not lost: Deriving a top-down mass budget of plastic at sea". *Environmental Research Letters* 12 (11)
- Kunz, Alexander, Bruno A. Walther, Ludvig Löwemark, ja Yao Chang Lee. 2016. "Distribution and quantity of microplastic on sandy beaches along the northern coast of Taiwan". *Marine Pollution Bulletin* 111 (1–2).

- Löder, Martin G.J. ja Gunnar Gerts. 2015. Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics—A Critical Appraisal teoksessa: M. Bergmann (toim.) *Marine Anthropogenic Litter*. Berlin: Springer.
- Long, Marc, Brivaëla Moriceau, Morgane Gallinari, Christophe Lambert, Arnaud Huvet, Jean Raffray, ja Philippe Soudant. 2015. "Interactions between microplastics and phytoplankton aggregates: Impact on their respective fates". *Marine Chemistry* 175 (Lokakuu): 39–46.
- Maes, Thomas, Myra D Van Der Meulen, Lisa I Devriese, Heather A Leslie, Arnaud Huvet, Laura Frère, Johan Robbens, ja A Dick Vethaak. 2017. "Microplastics Baseline Surveys at the Water Surface and in Sediments of the North-East Atlantic" 4 (Toukokuu): 1–13.
- Magnusson, Kerstin, Karin Eliasson, Anna Fråne, Kalle Haikonen, Johan Hultén, Mikael Olshammar, Johanna Stadmark, ja Anais Voisin. 2016. "Swedish sources and pathways for microplastics to the marine environment. A review of existing data". *IVL report*, nro C 183: 1–89.
- Martins, J., ja P. Sobral. 2011. "Plastic marine debris on the Portuguese coastline: A matter of size?" *Marine Pollution Bulletin* 62 (12): 2649–53.
- Masura, Julie, Joel Baker, Gregory Foster, ja Courtney Arthur. 2015. "Laboratory Methods for the Analysis of Microplastic in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments". *NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48*.
- Mato, Yukie, Tomohiko Isobe, Hideshige Takada, Haruyuki Kanehiro, Chiyoko Ohtake, ja Tsuguchika Kaminuma. 2001. "Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment". *Environmental Science and Technology* 35 (2): 318–24.
- McLachlan, Anton. 1982. "A Model for the Estimation of Water Filtration and Nutrient Regeneration by Exposed Sandy Beaches". *Marine Environmental Research* (6): 37–47.
- Moos, Nadia Von, Patricia Burkhardt-Holm, ja Angela Köhler. 2012. "Uptake and effects of microplastics on cells and tissue of the blue mussel *Mytilus edulis* L. after an experimental exposure". *Environmental Science and Technology* 46 (20): 11327–35.
- Naji, Abolfazl, Zinat Esmaili, ja Farhan R. Khan. 2017. "Plastic debris and

- microplastics along the beaches of the Strait of Hormuz, Persian Gulf”. *Marine Pollution Bulletin* 114 (2): 1057–62.
- Näkki, Pinja, Outi Setälä, ja Maiju Lehtiniemi. 2019. ”Seafloor sediments as microplastic sinks in the Northern Baltic Sea - negligible upward transport of buried microplastics by bioturbation”. *Environmental Pollution*.
- Ng, K. L., ja J. P. Obbard. 2006. ”Prevalence of microplastics in Singapore’s coastal marine environment”. *Marine Pollution Bulletin* 52 (7): 761–67.
- Nuelle, Marie Theres, Jens H. Dekiff, Dominique Remy, ja Elke Fries. 2014. ”A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments”. *Environmental Pollution* 184: 161–69.
- Obbard, Rachel W, Saeed Sadri, Ying Qi Wong, Alexandra A Khitun, Ian Baker, ja C Richard. 2014. ”Earth ’ s Future Global warming releases microplastic legacy frozen in Arctic Sea ice Earth’s Future”, 315–20.
- Omnexus. ”Density of Plastics: Technical Properties”. Viitattu 9. huhtikuuta 2019. <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/density>.
- Pegram, Jan E., ja Anthony L. Andrady. 1989. ”Outdoor weathering of selected polymeric materials under marine exposure conditions”. *Polymer Degradation and Stability* 26 (4): 333–45.
- Piñon-Colin, Teresita de Jesus, Ruben Rodriguez-Jimenez, Miguel Angel Pastrana-Corral, Eduardo Rogel-Hernandez, ja Fernando Toyohiko Wakida. 2018. ”Microplastics on sandy beaches of the Baja California Peninsula, Mexico”. *Marine Pollution Bulletin* 131 (March): 63–71.
- PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG) / Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH. 2017. ”Plastics – the Facts 2017”, 16.
- Procter, Jade, Frances E Hopkins, Elaine S Fileman, ja Penelope K Lindeque. 2019. ”Smells good enough to eat: Dimethylsulfide (DMS) enhances copepod ingestion of microplastics” 138 (Heinäkuu): 1–6.
- Redondo-Hasselerharm, Paula E, Dede Falahudin, Edwin T.H.M. Peeters, ja Albert A Koelmans. 2018. ”Microplastic Effect Thresholds for Freshwater Benthic Macroinvertebrates”. *Environmental science & technology* 52: 2278–86.
- Rohatgi, Ankit. 2019. WebPlotDigitizer. 4.2. <https://automeris.io/WebPlotDigitizer>
- Ryan, Peter G, Ben J Dilley, Robert A Ronconi, ja Maëlle Connan. 2019. ”Rapid increase in Asian bottles in the South Atlantic Ocean indicates major debris inputs

- from ships”. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 116 (42): 20892–97.
- Schwarz, A. E., T. N. Ligthart, E. Boukris, ja T. van Harmelen. 2019. ”Sources, transport, and accumulation of different types of plastic litter in aquatic environments: A review study”. *Marine Pollution Bulletin* 143 (April): 92–100.
- Setälä, Outi, Joanna Norkko, ja Maiju Lehtiniemi. 2016. ”Feeding type affects microplastic ingestion in a coastal invertebrate community”. *Marine Pollution Bulletin* 102 (1): 95–101.
- Stolte, Andrea, Stefan Forster, Gunnar Gerds, ja Hendrik Schubert. 2015. ”Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast” 99: 216–29.
- Sullivan, Heather. 2017. ”Tossed at Sea: Plastic Degradation in Aquatic Environments”. Väitöskirja. University of Virginia.
- Tata, Tahar, Bourhane Eddine Belabed, Mohamed Bououdina, ja Stefano Bellucci. 2020. ”Occurrence and characterization of surface sediment microplastics and litter from North African coasts of Mediterranean Sea: Preliminary research and first evidence”. *Science of the Total Environment* 713: 136664.
- Teuten, Emma L., Steven J. Rowland, Tamara S. Galloway, ja Richard C. Thompson. 2007. ”Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants”. *Environmental Science and Technology* 41 (22): 7759–64.
- Thompson, Richard C., Ylva Olson, Richard P. Mitchell, Anthony Davis, Steven J. Rowland, Anthony W.G. John, Daniel McGonigle, ja Andrea E. Russell. 2004. ”Lost at Sea: Where Is All the Plastic?” *Science* 304 (5672): 838.
- Tomczak, M. & Godfrey, J.S. 1994. *Regional Oceanography: An Introduction*. Oxford, U.K.: Pergamon. Luetu teoksessa: Brown ym. (2007)
- Tsuge, Shin, ja Hajime Ohtani. 2014. ”Pyrolysis-Gas Chromatography”. Teoksessa *Practical Gas Chromatography - A Comprehensive Reference*, toimittanut Katja Dettmer-Wilde ja Werner Engewald. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Voparil, Ian M., ja Lawrence M Mayer. 2000. ”Dissolution of Sedimentary Polycyclic Aromatic Hydrocarbons into the Lugworm ’s (*Arenicola marina*) Digestive Fluids” 34 (7): 1221–28.
- Weert, Sander Van, Paula E Redondo-hasselerharm, Noël J Diepens, ja Albert A Koelmans. 2019. ”Science of the Total Environment Effects of nanoplastics and

- microplastics on the growth of sediment-rooted macrophytes". *Science of the Total Environment* 654: 1040–47.
- Wessel, Caitlin C., Grant R. Lockridge, David Battiste, ja Just Cebrian. 2016.
 "Abundance and characteristics of microplastics in beach sediments: Insights into microplastic accumulation in northern Gulf of Mexico estuaries". *Marine Pollution Bulletin* 109 (1): 178–83.
- Willis, Kathryn, Ruth Eriksen, Chris Wilcox, ja Britta D Hardesty. 2017a. "Microplastic Distribution at Different Sediment Depths in an Urban Estuary Microplastic Distribution at Different Sediment Depths in an Urban Estuary". *Frontiers in Marine Science* 4.
- Willis, Kathryn, Britta Denise Hardesty, Lorne Kriwoken, ja Chris Wilcox. 2017b.
 "Differentiating littering , urban runoff and marine transport as sources of marine debris in coastal and estuarine environments". *Scientific Reports* 7 (44479): 1–9.
- Woodall, Lucy C, Anna Sanchez-vidal, Gordon L J Paterson, Rachel Coppock, Victoria Sleight, Antonio Calafat, Alex D Rogers, Bhavani E Narayanaswamy ja Richard C Thompson. 2014. "The deep sea is a major sink for microplastic debris" Royal Society open science 1: 140317
- Worm, Boris, Heike K. Lotze, Isabelle Jubinville, Chris Wilcox, ja Jenna Jambeck. 2017. "Plastic as a Persistent Marine Pollutant". *Annual Review of Environment and Resources* 42 (1): 1–26.
- Wright, Stephanie L., Darren Rowe, Richard C. Thompson, ja Tamara S. Galloway. 2013. "Microplastic ingestion decreases energy reserves in marine worms". *Current Biology* 23 (23): R1031–33.
- Ye, Song, ja Anthony L. Andrady. 1991. "Fouling of floating plastic debris under Biscayne Bay exposure conditions". *Marine Pollution Bulletin* 22 (12): 608–13.
- Yokota, Kiyoko, Holly Waterfield, Cody Hastings, Emily Davidson, Edward Kwietniewski, ja Britney Wells. 2017. "Finding the missing piece of the aquatic plastic pollution puzzle : Interaction between primary producers and microplastics", 91–104.
- Yu, Xubiao, Jinping Peng, Jundong Wang, Kan Wang, ja Shaowu Bao. 2016.
 "Occurrence of microplastics in the beach sand of the Chinese inner sea: The Bohai Sea". *Environmental Pollution* 214: 722–30.
- Zhang, Linlin, Shuaipeng Zhang, Yinghui Wang, Kefu Yu, ja Ruilong Li. 2019.

”Science of the Total Environment The spatial distribution of microplastic in the sands of a coral reef island in the South China Sea : Comparisons of the fringing reef and atoll”. *Science of the Total Environment* 688: 780–86.

Zhou, Qian, Haibo Zhang, Chuancheng Fu, Yang Zhou, Zhenfei Dai, Yuan Li, Chen Tu, ja Yongming Luo. 2018. ”The distribution and morphology of microplastics in coastal soils adjacent to the Bohai Sea and the Yellow Sea”. *Geoderma* 322 (March): 201–8.

8. Kiitokset

Haluaisin erityisesti kiittää seuraavia henkilöitä ja yhteistyökumppaneita:

Ohjaaja Maria Koivisto

Turtle Watch Finland (Maria Koivisto ja Anu Riihimäki)

RAYA Divers Phuket

Reijo Heikkinen, Lahden ammattikorkeakoulu

Jussi Helminen, Helsingin yliopisto

Ympäristön ystävät -rahasto

Lisäksi kiitokset seuraaville henkilöille, joilta sain neuvoja ja apua tutkimuksen aikana:

Pinja Näkki, Outi Setälä, Maiju Lehtiniemi, Jyrki Lappalainen, Kaisa Pikkarainen, Vesa Toivonen, Ontrei Pennanen, Timo Tikka, Toni Tykkä ja Lotta Gustavsson.